

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-295537

(43)Date of publication of application : 12.11.1996

(51)Int.Cl.

C03C 14/00  
 C08G 79/00  
 C08L 85/00  
 C09K 11/06  
 G02F 1/35  
 G03G 5/04  
 H01S 3/17  
 // C08L 83/00

(21)Application number : 07-261008

(22)Date of filing : 14.09.1995

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(72)Inventor : HIRAOKA TOSHIRO  
 JIYURIAN KOU  
 NAKANO YOSHIHIKO  
 MURAI SHINJI  
 HAYASE SHUJI  
 TODORI KENJI  
 MAJIMA YUTAKA

(30)Priority

Priority number : 06222845  
 07 42187

Priority date : 19.09.1994  
 01.03.1995

Priority country : JP

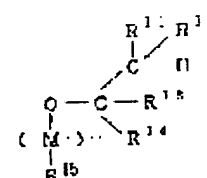
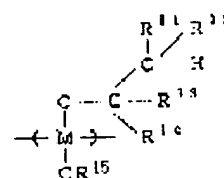
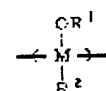
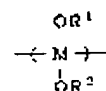
JP

(54) GLASS COMPOSITE MATERIAL, PRECURSOR FOR THE MATERIAL, NITROGEN-CONTAINING COMPOSITE MATERIAL, LIGHT EMITTING ELEMENT, ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, NONLINEAR OPTICAL ELEMENT AND LASER ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce various optical elements such as a light emitting element excellent in durability by using a glass composite material chemical cross-linked to a glass matrix with the polymer chain such as polysilane consisting of a reticular structure of metal oxide.

CONSTITUTION: This glass composite material is the one chemically cross-linked to a glass matrix having a polymer chain such as the copolymer of the polysilane, polygermane and polystannane and a reticular structure of a metal atom-oxygen atom-metal atom linkage, and the volume resistivity measured by the flat-disk electrode method while setting the voltage/film thickness at 106V/cm is controlled to  $\leq 3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ . The composite material is derived by the CVD process, etc., from the polymer compds. as precursors shown by formulas I and II (M is SiGeSn, and R1 and R2 are each a 1-15C alkyl, aryl and aralkyl) and formulas III and IV (M is the same as before, R11 to R15 are the same as R1 or H except R14). Especially, the polysilanes of formulas III and IV are cross-linked to one another through oxygen atom, and the M-O linkage is advantageous to form a structure constituting the matrix.



BEST AVAILABLE COPY

Searching PAJ

## LEGAL STATUS

06.03.2001

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers. It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. A volume resistivity by which the bridge is chemically constructed over said polymer chain by glass matrix which consists of network structure of said metallic oxide, it set voltage / thickness ratio as 106 V/cm, and was measured by circle plate electrode method is  $3 \times 10^6$ . Glass composite material characterized by being below  $\omega\text{-cm}$ .

[Claim 2] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers. It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. Glass composite material characterized by being the Plastic solid which the bridge was chemically constructed three or more places, and has hardened by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide, and holds coherence to light of the wavelength range of 300-800nm.

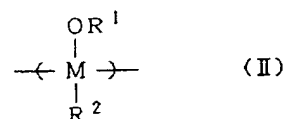
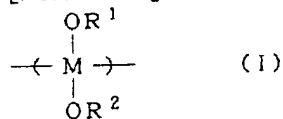
[Claim 3] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers. It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. By glass matrix which consists of network structure of said metallic oxide, the bridge was chemically constructed over said polymer chain by three or more places, and it has hardened. And glass composite material characterized by area of a signal resulting from a silicon crystal, a germanium crystal, and a tin crystal as which a peak is observed according to an X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta = 20-60$  degree being 1% or less of the sum total area of all signals.

[Claim 4] claim 1 characterized by surface hardness by pencil scratch test method being more than 3B thru/or 3 -- either -- glass composite material of a publication.

[Claim 5] To a side chain, a hydroxyl group, an alkoxyl group, an amino group, ammonium, an imino group, A carbonyl group, a carboxyl group, an amide group, an imide radical, a urethane group, A nitro group, a thiol group, a thioether radical, a thioester radical, a carbamate radical, At least one sort of polar groups chosen from a group which consists of a sulfonyl group, the sulfoxy radical, a fluoro radical, a chloro radical, a BUROMO radical, and an iodine radical were introduced. Polymer chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers. A metallic oxide, a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, A polymer constituent which comes to contain at least one sort chosen from a group which consists of metal carboxylate, a metal halogenide, and metal hydride, and is characterized by claim 1 thru/or being the precursor of glass composite material of a publication 3 either.

[Claim 6] the following general formula (I) -- or (II) --

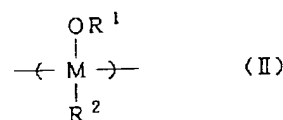
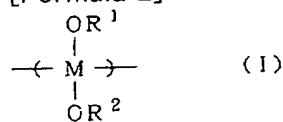
[Formula 1]



at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn among the above-mentioned

formula -- R1 And R2 it chooses from a hydrogen atom, substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical -- having -- congener -- even when -- different species -- \*\*\*\*\* -- R1 And R2 Carbon numbers are 1-15. The polymer constituent characterized by containing at least one sort chosen from the group which consists of the polymer which has the repeating unit expressed, a metallic oxide and a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, and metal hydride. [Claim 7] the following general formula (I) -- or (II) --

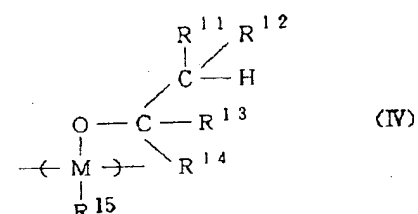
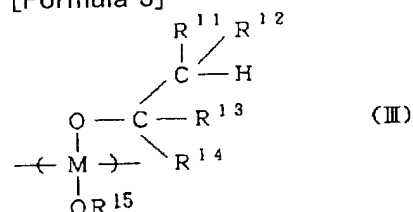
[Formula 2]



at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn among the above-mentioned formula -- R1 And R2 it chooses from a hydrogen atom, substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical -- having -- congener -- even when -- different species -- \*\*\*\*\* -- R1 And R2 Carbon numbers are 1-15. The polymer compound which has the repeating unit expressed and is characterized by claim 1 thru/or being the precursor of the glass composite material of a publication 3 either.

[Claim 8] the following general formula (III) -- or (IV) --

[Formula 3]



at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn among the above-mentioned formula -- R11, R12, R13, and R15 A hydrogen atom, substitute, or an unsubstituted alkyl group, it chooses from an aryl group and an aralkyl radical -- having -- congener -- even when -- different species are sufficient, R14 is chosen from substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical, and the carbon numbers of R11-R15 are 1-15. The polymer compound characterized by having the repeating unit expressed.

[Claim 9] Nitrogen-containing composite material characterized by constructing the bridge chemically by organic [ said ] or inorganic matrix through a nitrogen atom which has a polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, and organic or an inorganic matrix, and said polymer chain coupled directly with Si, germanium, or Sn on a polymer principal chain.

[Claim 10] A polymer chain with which said luminous layer is chosen as inter-electrode [ one pair of ] from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers in a light emitting device which has a luminous layer. It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide. A light emitting device characterized by making into a subject glass composite material whose M atom with which all of four joint hands of M atom (however, at least one sort as which M is chosen from Si, germanium, and Sn) form M-M association is less than 10% in M atomic composition ratio.



[Claim 11] In a light emitting device which has a luminous layer and a charge transportation layer in inter-electrode [ one pair of ] A polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, A light emitting device characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by glass matrix which it has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom, and said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide.

[Claim 12] A light emitting device according to claim 10 or 11 to which said glass composite material is characterized by containing 0.1% or more of C atom by atomic composition ratio.

[Claim 13] In an electrophotography photo conductor which has a charge generating layer and a charge transportation layer on a conductive base material A polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, An electrophotography photo conductor characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by glass matrix which it has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom, and said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide.

[Claim 14] In a nonlinear optical element which has the nonlinear-optical-phenomena generating section and the optical guided wave section A polymer chain with which said nonlinear-optical-phenomena generating section is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers at least, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide. And a silicon crystal with which a peak is observed according to an X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, A nonlinear optical element characterized by making into a subject glass composite material whose area of a signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is 1% or less of the sum total area of all signals.

[Claim 15] In a laser element which has a laser medium, a resonator which consists of one pair of mirrors by which opposite arrangement was carried out through this laser medium, and an excitation means for exciting said laser medium A polymer chain with which said laser medium is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide. And a silicon crystal with which a peak is observed according to an X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, A laser element characterized by making into a subject glass composite material whose area of a signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is 1% or less of the sum total area of all signals.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to devices, such as a light emitting device adapting the precursor of the composite material which contains the polymer chain represented by polysilane and discovers various optical and electrical characteristics, and such a composite material, and this composite material, an electrophotography photo conductor, a nonlinear optical element, and a laser component.

[0002]

[Description of the Prior Art] polymers, such as polysilane, the poly germane, and the poly stannane, originate in sigma conjugative effect of a principal chain — it has various characteristic optical or electric properties, and is observed as a photoelectron device ingredient. However, its endurance is weak, in order that association, such as Si-Si, and germanium-germanium and Sn-Sn of such a polymer principal chain, may tend to denaturalize chemically and may oxidize comparatively easily by the exposure of ultraviolet rays. Moreover, a mechanical strength also has many low things, and in case these polymers are used as a device ingredient, they pose a big problem.

[0003] In order to improve the lowness of such endurance, the approach of three-dimensions-izing is indicated by making the polar groups introduced into polymer side chains, such as polysilane, react to JP,4-363327,A, and making a bridge construct. Thus, if it three-dimensions-izes according to bridge formation, while a mechanical strength will increase, since a polymer principal chain is fixed all over a three-dimensions network, principal chain cutting stops being able to happen easily and chemical, thermal, or optical endurance improves. However, since the crosslinking density of such a bridge formation object was not sufficiently high, immobilization all over the three-dimensions network of a polymer principal chain was not enough, and the improvement in endurance was not a satisfying thing until now.

[0004] In order to raise endurance, such as polysilane, it is effective to raise the crosslinking density of a bridge formation object and to make a dense three-dimensions network form. As matter which forms such a three-dimensions network, glass is known well, for example, and if polymers, such as polysilane, are fixable through chemical association all over the three-dimensions network of glass, the large improvement in the endurance of a polymer is expected. Under the present circumstances, a polymer dissolves enough into a glass matrix and it is important for improvement in such a property not to carry out phase separation.

[0005] The example which mixed polysilane and the poly germane in glass is indicated by the former, for example, JP,1-183420,A. This glass ingredient mixes the polysilane of a non-polarity, and the poly germane's fine particles in glass sol liquid, or mixes the block copolymer of the polysilane of a non-polarity, or the poly germane and a polar polysiloxane, and is prepared. However, in order to start phase separation too to a glass matrix being a polarity since the polysilane part of a copolymer is a non-polarity even when fine particles are mixed like the former and a block copolymer is naturally used for phase separation like a lifting and the latter, the fixed effect to the inside of a three-dimensions network is weak.

[0006] Moreover, the copolymer of polymers, such as polysilane, and silicic-acid glass is indicated by USP5130397 and JP,5-105766,A. however, each of these is mainly combined with a glass matrix only at the both ends of a polymer principal chain — \*\*\*\* — since it does not pass and the polymer itself is a non-polarity — too — the fixed effect of the polymer to a glass matrix — weak — the improvement in a property — enough — \*\*\*\* — it was not able to say.

[0007] Moreover, it is said that a SHIROKISEN compound has the structure where the bridge was mutually constructed over the silicon chain by siloxane association. However, since this SHIROKISEN compound cannot

be dissolved in a solution etc., it cannot be fabricated to a thin film etc. and cannot be applied to a component. Although there is an example fabricated to the tablet by carrying out the pressurization press of the SHIROKISEN compound, since such a tablet is only what only pushed powder and essentially hardened it, it is not easily [ unevenly and ] practical.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, endurance chemical [ polymers, such as polysilane the poly germane, and the poly stannane, ] and optical was low, and in the ingredient which distributed these polymers in glass, since the polymer was un-polar, improvement in a lifting and endurance was not enough in phase separation in glass.

[0009] It is fixed after polymers, such as polysilane, the poly germane, and the poly stannane, have formed the dense three-dimensions network by high crosslinking density, and endurance is high, these polymers can fully discover the optical and electric property which it essentially has, and the purpose of this invention is to offer the composite material which can moreover produce the Plastic solid of a uniform thin film etc. easily. Other purposes of this invention are to offer the precursor which can manufacture easily the composite material mentioned above. The purpose of further others of this invention is to offer devices, such as a light emitting device which contains as a component the composite material mentioned above, an electrophotography photo conductor, a nonlinear optical element, and a laser component.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The polymer chain with which the glass composite material of this invention is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide. The volume resistivity which set the electrical potential difference /thickness ratio as  $10^6$  V/cm, and was measured by the circle plate electrode method (JIS C2151) is  $3 \times 10^6$ . It is characterized by being below  $\omega$ -cm.

[0011] The polymer chain with which other glass composite material of this invention is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. It is characterized by being the Plastic solid which the bridge was chemically constructed three or more places, and has hardened by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide, and holds coherence to the light of the wavelength range of 220–1200nm.

[0012] The polymer chain with which the glass composite material of further others of this invention is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. By the glass matrix which consists of network structure of said metallic oxide, the bridge was chemically constructed over said polymer chain by three or more places, and it has hardened. And it is characterized by the area of the signal resulting from the silicon crystal with which a peak is observed according to the X diffraction which makes Cu bulb X line source by  $2\theta=27-30, 46-49$ , and the range of 55–58 degrees being 1% or less of the sum total area of all signals.

[0013] It is desirable that the surface hardness according to a pencil scratch test method (JIS K5401) about such glass composite material is more than 3B.

[0014] With the glass composite material of this invention, the bridge is chemically constructed by the glass matrix which the polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers becomes from the network structure of a metallic oxide on Si of one permutation which constitutes this polymer chain, or two permutations, germanium, or Sn atom. Here, Si, germanium, or Sn atom used as the point with a glass matrix constructing a bridge is included not only the thing on a principal chain but when it is for example, on a branched chain.

[0015] The glass composite material of this invention minds the polar group by which the polymer chain chosen from (A) polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers was introduced into the polymer side chain. The thing of the structure which constructed the bridge over the glass matrix which consists of a metallic oxide, and the chemistry target may be used, and (B) the polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers The thing of the structure where association between the silicon atom which constructs a bridge mutually and minds this oxygen atom with the oxygen atom coupled directly with the polymer chain, a germanium atom, or a tin atom forms the glass matrix

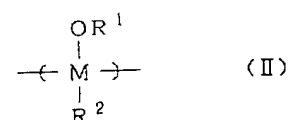
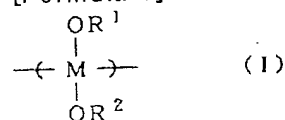
may be used.

[0016] The polymer constituent of this invention is the precursor of the glass composite material mentioned above. To a side chain, a hydroxyl group, an alkoxyl group, the amino group, ammonium, an imino group, A carbonyl group, a carboxyl group, an amide group, an imide radical, a urethane group, A nitro group, a thiol group, a thioether radical, a thioester radical, a carbamate radical, At least one sort of polar groups chosen from the group which consists of a sulfonyl group, the sulfoxy radical, a fluoro radical, a chloro radical, a BUROMO radical, and an iodine radical were introduced. The polymer chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It is characterized by containing at least one sort chosen from the group which consists of a metallic oxide, a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, and metal hydride.

[0017] other polymer constituents of this invention — the following general formula (I) — or (II) —

[0018]

[Formula 4]

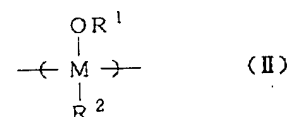
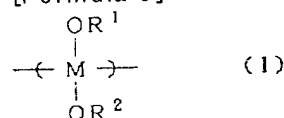


at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn among the above-mentioned formula — R1 And R2 it chooses from a hydrogen atom, a permutation or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical — having — congener — even when — different species — \*\*\*\*\* — R1 And R2 Carbon numbers are 1-15. It is characterized by containing at least one sort chosen from the group which consists of the polymer which has the repeating unit expressed, a metallic oxide and a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, and metal hydride.

[0019] the precursor of the glass composite material which mentioned the polymer compound of this invention above — it is — the following general formula (I) — or (II) —

[0020]

[Formula 5]

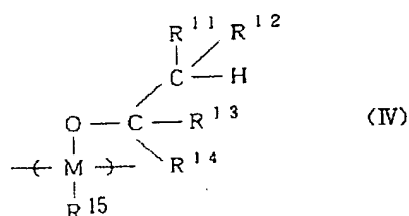
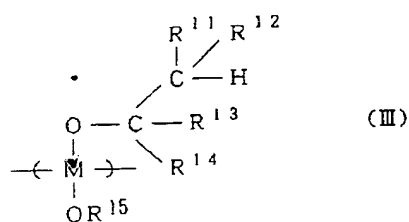


(— at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn among the above-mentioned formula, R1, and R2 are chosen from a hydrogen atom, a permutation or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical — having — congener — even when — different species are sufficient and the carbon numbers of R1 and R2 are 1-15.) — it is characterized by having the repeating unit expressed. In addition, as mentioned above, it combines with a metallic oxide, a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, or metal hydride, and this polymer compound can also be used as a precursor constituent.

[0021] the polymer which has the repeating unit expressed with the above-mentioned general formula (I) or (II) — the following general formula (III) — or (IV) —

[0022]

[Formula 6]



at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn among the above-mentioned formula — R11, R12, R13, and R15 A hydrogen atom, a permutation, or an unsubstituted alkyl group, it chooses from an aryl group and an aralkyl radical — having — congener — even when — different species are sufficient, R14 is chosen from a permutation or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical, and the carbon numbers of R11–R15 are 1–15. It is desirable that it is especially what has the repeating unit expressed.

[0023] The nitrogen-containing composite material of this invention has the polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, and organic or an inorganic matrix, and is characterized by constructing the bridge chemically by organic [ said ] or the inorganic matrix through the nitrogen atom which said polymer chain coupled directly with Si, germanium, or Sn on a polymer principal chain.

[0024] As a nitrogen-containing composite material of this invention, more specifically (C) The polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, For example, it has the organic matrix which consists of aniline resin, the poly aniline, polypyrrole, such mixture, or a copolymer. The structure over which Si on a polymer principal chain, germanium or Sn atom, and the nitrogen atom in an organic matrix formed direct coupling in, and constructed the bridge is sufficient, and (D) The polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the inorganic matrix which contains metal–nitrogen–metallic bond and makes network structure. The structure over which Si on a polymer principal chain, germanium or Sn atom, and the nitrogen atom in an inorganic matrix formed direct coupling in, and constructed the bridge is sufficient, and (E) The polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers constructs a bridge mutually chemically through the nitrogen atom coupled directly with Si, germanium, or Sn atom on a polymer chain. The structure in which the inorganic matrix containing M–N–M (M is Si, germanium, or Sn atom) association was formed is sufficient.

[0025] In the light emitting device to which the light emitting device of this invention has a luminous layer in inter-electrode [ one pair of ] The polymer chain with which said luminous layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide. M atom with which all of four joint hands of M atom (however, at least one sort as which M is chosen from Si, germanium, and Sn) form M–M association is characterized by making into a subject glass composite material which is less than 10% in M atomic composition ratio.

[0026] In the light emitting device to which other light emitting devices of this invention have a luminous layer and a charge transportation layer in inter-electrode [ one pair of ] The polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom, and is characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide.

[0027] In these light emitting devices, it is desirable that glass composite material is what contains 0.1% or more of C atom by the atomic composition ratio.

[0028] In the electrophotography photo conductor with which the electrophotography photo conductor of this invention has a charge generating layer and a charge transportation layer on a conductive base material The polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom, and is characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide.

[0029] In the nonlinear optical element in which the nonlinear optical element of this invention has the nonlinear-optical-phenomena generating section and the optical guided wave section The polymer chain with which said nonlinear-optical-phenomena generating section is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers at least, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide. And the silicon crystal with which a peak is observed according to the X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, Area of the signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is characterized by making into a subject glass composite material which is 1% or less of the sum total area of all signals.

[0030] In the laser component which has the resonator with which the laser component of this invention consists of one pair of mirrors by which opposite arrangement was carried out through a laser medium and this laser medium, and an excitation means for exciting said laser medium The polymer chain with which said laser medium is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide. And the silicon crystal with which a peak is observed according to the X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, Area of the signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is characterized by making into a subject glass composite material which is 1% or less of the sum total area of all signals. [0031] In addition, in a charge transportation layer [ in /although it is desirable to satisfy the peak ratio of a volume resistivity, coherence and a silicon crystal which were mentioned above, a germanium crystal, or a tin crystal in these photoelectron devices, it is not necessary to satisfy these all for example, and /an electrophotography photo conductor ], a volume resistivity is  $3 \times 10^6$ . Even if it exceeds  $\Omega\text{-cm}$ , it does not interfere at all practically.

[0032]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail. In addition, in the following explanation, polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers may be named polysilane generically for simplification.

[0033] A bridge is constructed over the glass composite material of this invention by the glass matrix to which the polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers has association of a metal-oxygen-metal, and makes network structure. As mentioned above, this glass composite material minds the polar group by which the polymer chain chosen from (A) polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers was introduced into the polymer side chain. The thing of the structure which constructed the bridge over the glass matrix which consists of a metallic oxide, and the chemistry target may be used, and (B) the polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers The thing of the structure where association between the silicon atom which constructs a bridge mutually and minds this oxygen atom with the oxygen atom coupled directly with the polymer chain, a germanium atom, or a tin atom forms the glass matrix may be used.

[0034] First, the glass composite material which has the structure of the above (A) is explained. The glass composite material which has this structure to a side chain A hydroxyl group, an alkoxyl group, The amino group, ammonium, an imino group, a carbonyl group, a carboxyl group, An amide group, an imide radical, a urethane group, a nitro group, a thiol group, a thioether radical, A thioester radical, a carbamate radical, a sulfonyl group, the sulfoxy radical, a fluoro radical, The polymer chosen from the polysilane into which at least one sort of polar groups chosen from the group which consists of a chloro radical, a BUOMO radical, and an iodine radical were introduced, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It is manufactured by a sol-gel method etc. using the precursor constituent containing metallic-oxide sol morphogenetic substances, such as a metal alkoxide.

[0035] As long as the polysilane which is one component of a raw material has the polar group mentioned above to the side chain, it may be what kind of thing. Therefore, a polymer principal chain may consist of a homopolymer of polysilane, the poly germane, or the poly stannane, and may consist of these copolymers. Moreover, a polymer principal chain may consist of a block copolymer with these polymers, polymers other than these, for example, a polysiloxane, (silicone), a polyamide, polyimide, polyester, etc. Moreover, any of the shape of a single dimension chain, branched chain, and a ladder and a three-dimensions chain are sufficient as the gestalt of a polymer chain. However, since it is in the condition round which the principal chain of polysilane twined by itself and bridge formation may fully be hard to be performed, as for a three-dimensions chain, it is desirable that they are gestalten other than a three-dimensions chain. Although not limited especially about polymerization degree, either, it is desirable that the chain numbers  $n$  of atoms in a principal chain, such as Si, germanium, and Sn, are 6–100000, and it is more desirable to a pan that it is 10–10000. This reason is that the functional manifestation of polysilane original will be barred if  $n$  is too small, the solubility over a solvent will fall if  $n$  is too large conversely, and preparation of glass composite material becomes difficult.

[0036] Moreover, the annular polysilane which has cyclic structure in principal chain structure as polysilane can also be used. Relation, such as a bond angle, to the cyclic structure of especially the annular polysilane of five membered-rings or six membered-rings itself is stable. When such a stable cyclic structure object is further strengthened by bridge formation, the polysilane which has the endurance which is not in the former is obtained. Furthermore, if a bridge is mutually constructed over the polysilane which has the cyclic structure of such shape of a rectangular parallelepiped comparatively like for example, the ring compound of a small membered-ring, or OKUTASHIRA cubane by the network structure of a metallic oxide, it will become the structure by which the zero-order origin-polysilane from which a very detailed energy level differs in a metallic oxide by the strain of a ring was distributed. Such the structure forms a quantum thin point (quantum dot), shows various unique quantum effectiveness, such as a nonlinear optical effect resulting from this, and is very effective. When using the polysilane of the shape of such annular or a rectangular parallelepiped, it is not limited to the range of the chain number  $n$  mentioned above not necessarily.

[0037] As a polar group introduced into the side chain of polysilane, the following is more specifically mentioned.

[0038]

[Formula 7]

水酸基  $-\text{OH}$ 、アルコキシル基  $-\text{OR}$ 、

アミノ基  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NHR}_2$

アンモニウム基  $-\text{NR}_3^+$ 、イミノ基  $-\text{N}=\text{C}-\text{R}$

カルボニル基  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$ 、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}$

カルボキシル基  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OR}$

アミド基  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHR}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NR}_2$

イミド基  $-\text{N} \begin{cases} \overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R} \\ \overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R} \end{cases}$

ウレタン基  $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$ 、 $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHR}$ 、 $-\overset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NR}_2$ 、

$-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$ 、 $-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NHR}$ 、 $-\overset{\text{R}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NR}_2$

ニトロ基  $-\text{NO}_2$

チオール基  $-\text{SH}$ 、チオエーテル基  $-\text{SR}$

チオエステル基  $-\text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{SR}$

スルホニル基  $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{R}$ 、スルホキシル基  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{R}$

フルオロ基  $-\text{F}$ 、クロロ基  $-\text{Cl}$ 、ブロモ基  $-\text{Br}$ 、

ヨード基  $-\text{I}$

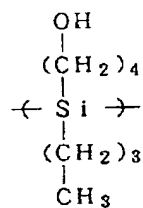
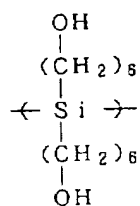
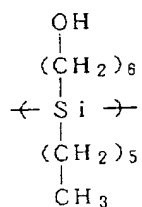
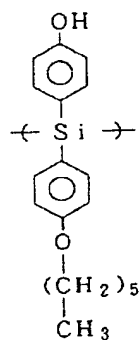
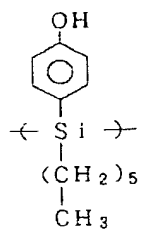
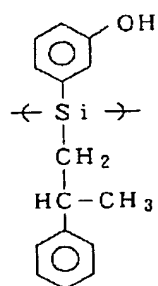
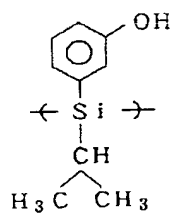
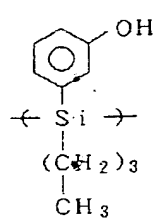
(R in the above-mentioned substituent may be chosen from a permutation or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, an aralkyl radical, and a silyl radical, and may be of the same kind, or different species are sufficient as it.)

Moreover, the following is more specifically as polysilane which has these polar groups mentioned.

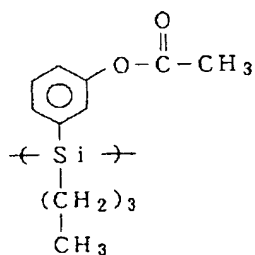
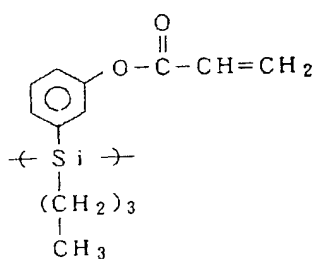
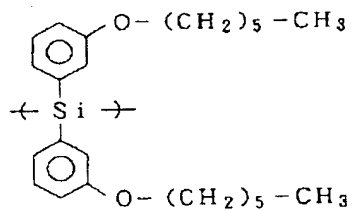
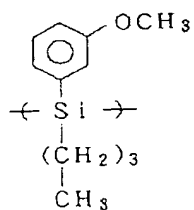
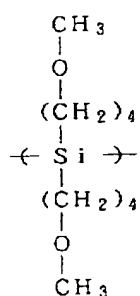
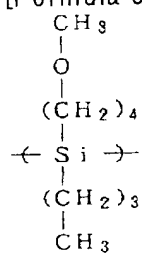
[0039]

[Formula 8]



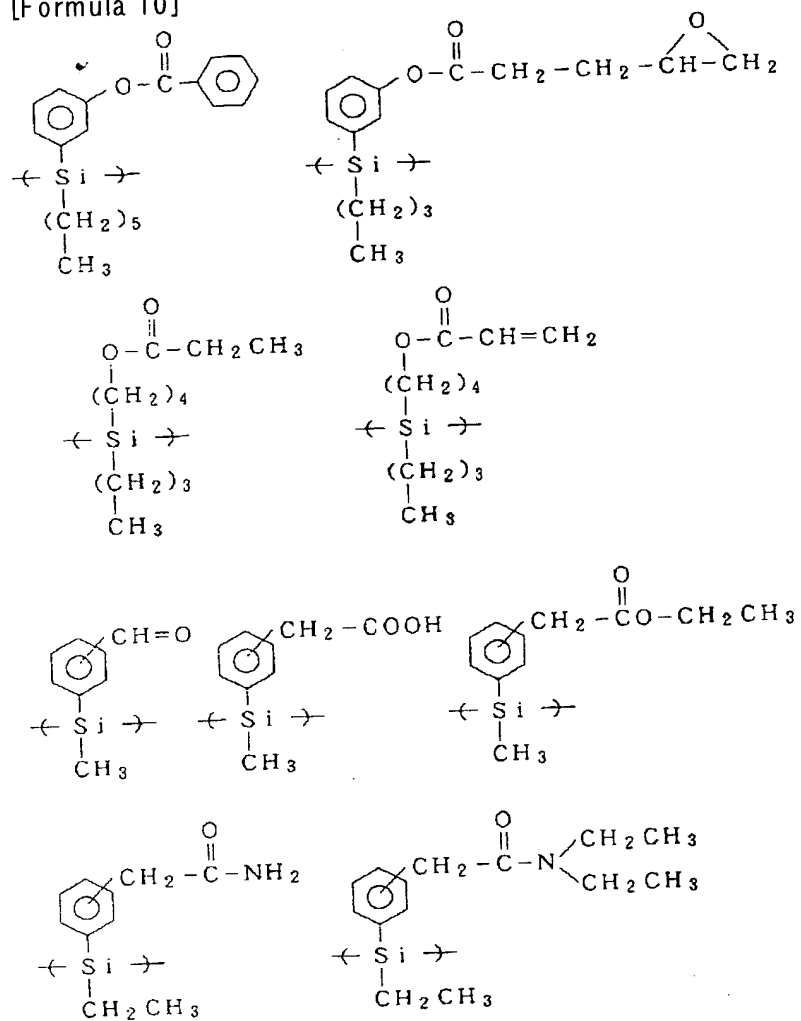


[0040]  
[Formula 9]



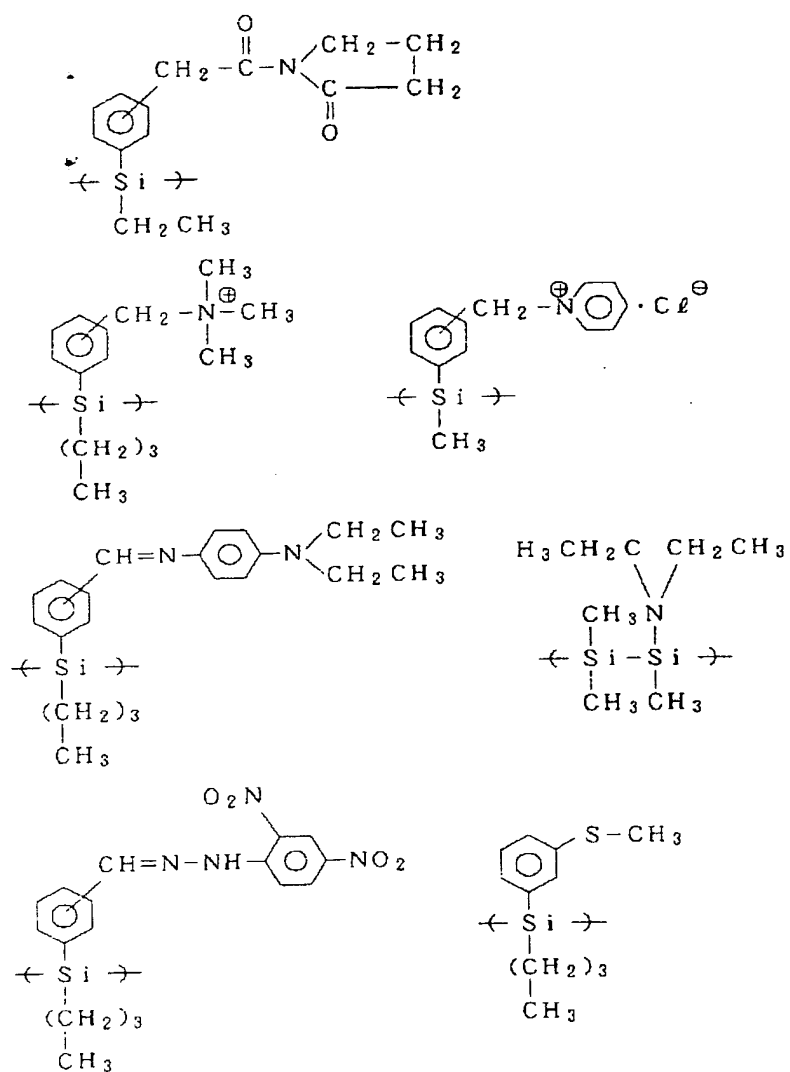
[0041.]

[Formula 10]

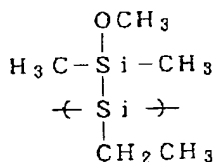
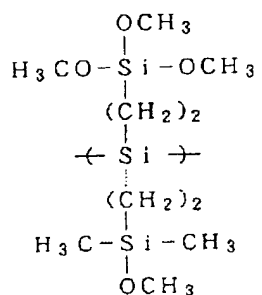
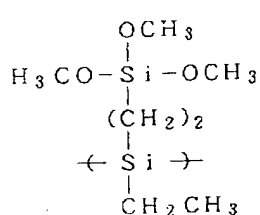
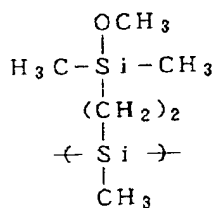
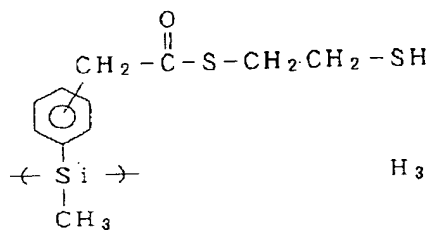
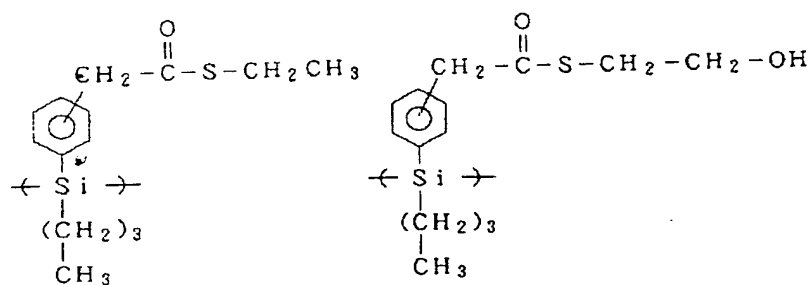


[0042]

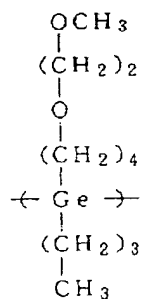
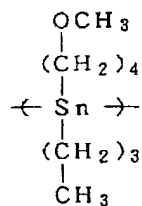
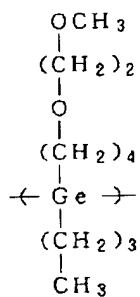
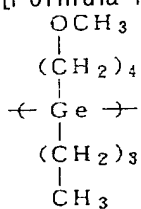
[Formula 11]



[0043]  
[Formula 12]



[0044]  
[Formula 13]



However, in order to make more powerful the fixed effect to the glass matrix of a polymer chain, what the functional group which contributes to a reaction couples directly with the polymer chain is desirable. By

especially coupling directly an alkoxyl group, a thioether radical, the amino group, a carboxyl group, a sulfo KISHIRU radical, a fluoro radical, a chloro radical, a BUROMO radical, an iodine radical, etc. with M atoms, such as Si, germanium, and Sn, desorption ability will increase and the covalent bond of a metallic-oxide matrix and polysilane will be generated easily. Especially, an acid etc. does not arise as a by-product after a reaction, but since after treatment is easy, an alkoxyl group, a thioether radical, the amino group, etc. are useful. Moreover, even when the functional group has combined with the polymer chain through spacers, such as an alkyl group, as for a spacer, it is desirable that they are as short a thing as possible and an upright thing. Moreover, although especially the rate of installation of the functional group in all polymer side chains is not limited, either, in order to acquire sufficient fixed effect, that whose rate of installation of a functional group is 90% or more most preferably 50% or more still more preferably 15% or more more preferably 5% or more is good.

[0045] As a metallic-oxide sol morphogenetic substance which are other components of a raw material, mineral salt, such as a metallic oxide, a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, metal hydride, a nitrate, and a sulfate, etc. is mentioned, and these may be used independently, respectively and may be mixed suitably.

[0046] As a metal alkoxide, alkoxides, such as germanium, Sn, Pb, aluminum, Ga, As, Sb, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Na, K, Li, calcium, Mg, Ba, and Sr, are mentioned. Specifically, the following is mentioned.  $\text{LiOCH}_3$ ,  $\text{NaOCH}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Y}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Ta}(\text{OC}_3\text{H}_7)_5$ ,  $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ ,  $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Si}(\text{t-OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ , aluminum  $(\text{OCH}_3)_3$ , aluminum  $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , aluminum  $(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_3$ , aluminum  $(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{La}[\text{aluminum}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_3$ ,  $\text{Mg}[\text{aluminum}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ ,  $\text{Zr}[\text{aluminum}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]_2$ , and  $\text{Ba}[\text{Zr}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)]_2$  etc. — it is. If needed, it mixes suitably and these are used. In addition, in order to make a polymer chain and a glass matrix construct a bridge chemically mutually, it is desirable that the alkoxide of the metal atom more than divalent etc. is blended.

[0047] In addition, the alkoxide which has substituents other than an alkoxyl group, such as an alkyl group and an aryl group, may be used. Specifically, the following is mentioned. Diethoxy diethylsilane, diethoxy dimethylsilane, dimethoxy dimethylsilane, A dimethoxy diphenyl silane, ethyltriethoxysilane, methyl triethoxysilane, Methyl trimethoxysilane, phenyl triethoxysilane, phenyl trimethoxysilane, Tributyltin ethoxide, tributyltin methoxide, diphenyl dimethoxysilane, Diphenyl diisopropoxysilane, a diphenyl diacetoxysilane, A triphenyl ethoxy silane, a diphenyl vinyl ethoxy silane, vinyltriethoxysilane, Vinyltrimethoxysilane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, They are beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyl trimethoxysilane, gamma-glycidioxypropyltrimethoxysilane, gamma-mercapto propyltrimethoxysilane, gamma-aminopropyltriethoxysilane, etc.

[0048] Moreover, each compound of the above-mentioned metal is mentioned as a metal hydroxide, a metal halogenide, and metal hydride, and it may be unsubstituted or you may have substituents, such as an alkyl group and an aryl group. Moreover, it may be a halogenide like methyl dichlorosilane, for example, and seems to be a hydride. Specifically, the following is mentioned. A dimethyl dihydroxy silane, a diethyl dihydroxy silane, a diphenyl dihydroxy silane, A trimethyl silanol, triethyl silanol, a triphenyl silanol, Tetra-chlorosilane, methyltrichlorosilane, ethyl trichlorosilane, Phenyl trichlorosilane, dimethyldichlorosilane, diphenyl dichlorosilane, Phenylmethyl dichlorosilane, phenyl dichlorosilane, methyl dichlorosilane, Tetra-chloro titanium, TORIKURORO aluminum, a calcium hydride, A diisobutyl aluminum hydride, a lithium aluminum hydride, Lithium borohydride, lithium tri-tert-butoxyaluminumhydride, Lithium tree sec-butyl borohydride, manganese (II) borate, Potassium borohydride, sodium bifluoride, sodium borohydride, Sodium dihydro-screw (2-methoxyethoxy) aluminates, sodium tetrahydroborate, They are a titanium hydride, tributyltin hydride, zirconium hydride, a silane, methylsilane, an ethyl silane, an isopropyl silane, phenylsilane, dimethylsilane, diethylsilane, a diphenyl silane, etc. In addition, although the chloride was illustrated as a halogenide, a corresponding bromide, a corresponding iodide, etc. are applicable good here.

[0049] What has 1, such as acetylacetonato of the above-mentioned metal, and a 3-dicarbonyl compound in a ligand as metal chelate compound is used, and the following is specifically mentioned. They are tris (acetylacetonate) aluminum, tris (ethyl aceto ASETATO) aluminum, tris (salicyl ARUDEHIDATO) aluminum, indium acetylacetonate, zinc acetylacetonate, copper acetylacetonate, platinum acetylacetonate, etc.

[0050] Acetate etc. is used as metal carboxylate and the following is specifically mentioned. They are barium

acetate, copper acetate (II), an acetic-acid lithium, magnesium acetate, lead acetate, barium oxalate, a calcium oxalate, oxalic acid copper (II), oxalic acid magnesium, a tin oxalate (II), an oxalic acid yttrium, a stearyl acid yttrium, etc.

[0051] As metal mineral salt, a nitrate, an oxysalt ghost, etc. are used and the following is specifically mentioned. They are a nitric-acid yttrium, nickel nitrate, zirconium oxychloride, oxysalt-ized aluminum, etc.

[0052] Moreover, in addition to a metal alkoxide etc., organic polymers, such as an epoxy resin, polyimide, melamine resin, a polyvinyl pyrrolidone, and Nylon, etc. may be added as a glass matrix formation ingredient as

oxide salt; film formation adjuvants, such as way acid chloride of way sand etc., and phosphate, etc. A silicon oxide can also be formed by furthermore using the polysilazane like perhydro polysilazane by this invention.

[0053] Although especially the loadings of the polysilane in the above-mentioned constituent are not limited, generally it is set up to about 0.1 – 80% by the weight composition ratio. This reason is that the endurance of the polysilane to contain falls since a function peculiar to polysilane becomes is hard to be discovered, the fixed effect of sufficient polymer will not be acquired since there are few glass matrix parts if there are too many loadings of polysilane conversely and the gas shield effectiveness over oxygen gas etc. becomes low when there were too few loadings of polysilane and it sees as the whole glass composite material. The loadings of more desirable polysilane are 5 – 70% and further 30 – 60% However, since a glass matrix is formed because this precursor polymer itself constructs a bridge through an oxygen atom when the polymer which has the repeat unit expressed with the above-mentioned general formula (I) or (II) here is used, it may not be set up within limits which the loadings of polysilane mentioned above.

[0054] The glass composite material of the structure of (A) concerning this invention is mainly manufactured by the sol-gel method. Usually, the solution made to dissolve polysilane and a metal alkoxide in solvents, such as alcohol and water-alcoholic mixed liquor, first is prepared, a metal alkoxide is hydrolyzed according to heating or an operation of a catalyst, and sol liquid is formed. After applying this sol liquid to substrates, such as a glass plate, or carrying out casting, gelation desiccation is carried out and a desired glass composite material is obtained. In addition, after preparing sol liquid from the solution of a metal alkoxide, polysilane may be added and you may gel still like the above. Moreover, the thin film of polysilane is formed on substrates, such as a glass plate, and after being immersed in the sol liquid which hydrolyzed the metal alkoxide and prepared this, you may make it harden by processing of stoving etc. Furthermore, after only mixing polysilane, a metal alkoxide, etc. and fabricating this, you may gel by processing of heating etc.

[0055] The organic-acid; photo-oxide generating agent represented by carboxylic acids, such as inorganic acids, such as alkali; hydrochloric acids [ , such as an amine; sodium hydroxide, ], such as aqueous ammonia, alkylamine, and ethanolamine, a nitric acid, and a phosphoric acid, and an acetic acid, oxalic acid, as the above-mentioned catalyst; a heat acid generator is mentioned. Moreover, chlorides other than these amines, alkali, and an acid, such as organometallic compound; aluminum chlorides, such as metal chelate compound; tetrabutyl titanate, such as perchloric acid metal salt; aluminum acetylacetonate, such as carboxylic-acid metal salt; ammonium perchlorates, such as acid anhydrides, such as trimellitic anhydride, sodium acetate, and octylic acid zinc, and magnesium perchlorate, and zirconium acetylacetonate, and a dibutyl tin JIRAU rate, an iron(II) chloride, and a zinc chloride (II), may be used. In addition, alkoxides, such as aluminum, titanium, a zirconium, and boron, work as a glass matrix formation ingredient at this time, and also it has the operation as a catalyst, and is very useful. Moreover, as a solvent, organic solvents other than water and alcohol, such as a formamide, dimethylformamide, dimethoxyethane, methyl cellosolve, ethylcellosolve, a tetrahydrofuran, dioxane, N-methyl pyrrolidone, an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, and triethanolamine, may be used.

[0056] Moreover, also when metal hydroxides other than the metal alkoxide mentioned already, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, metal mineral salt, metal hydride, etc. are used, equivalent [ to a metal alkoxide ] or a metallic-oxide matrix can be too formed with solution methods, thermal decomposition methods, etc., such as a similar sol-gel method. Moreover, silicone resin like Pori (JITASHARI butoxy siloxane) may be used as a metal alkoxide. The glass composite material of this invention can be manufactured by mainly heating the mixture of the polysilazane like perhydro polysilazane, and polysilane other than a sol-gel method using the still more above metal alkoxides etc. in air, after adding additives, such as remaining as it is or a catalyst.

[0057] In the glass composite material of the structure of (A) concerning this invention The polar group introduced into the side chain of polysilane combines with the glass matrix which consists of a metallic oxide chemically by covalent bond, ionic bond, coordinate bond, hydrogen bond, a hydrophobic interaction, etc. Since the polymer chain of polysilane is fixed and oxidation etc. stops being able to happen further easily due to the

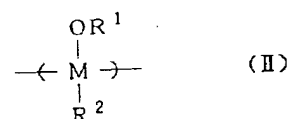
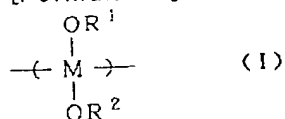
gas barrier effectiveness of a glass matrix, While decomposition and thermal deterioration of a polymer chain are controlled and thermal resistance and lightfastness improve greatly compared with a polymer independent case, the mechanical strength also increases.

[0058] Next, the glass composite material which has the structure of the above (B) is compounded from the precursor polymer which radicals for which a bridge can be constructed, such as sulfonate radicals, such as ester groups, such as a hydroxyl group, an alkoxyl group, and an acetoxy radical, and a trifluoromethane SURUHOSHIKI radical, coupled directly with the principal chain of polysilane as a side chain.

[0059] as what has a hydroxyl group or an alkoxyl group — the following general formula (I) — or (II) —

[0060]

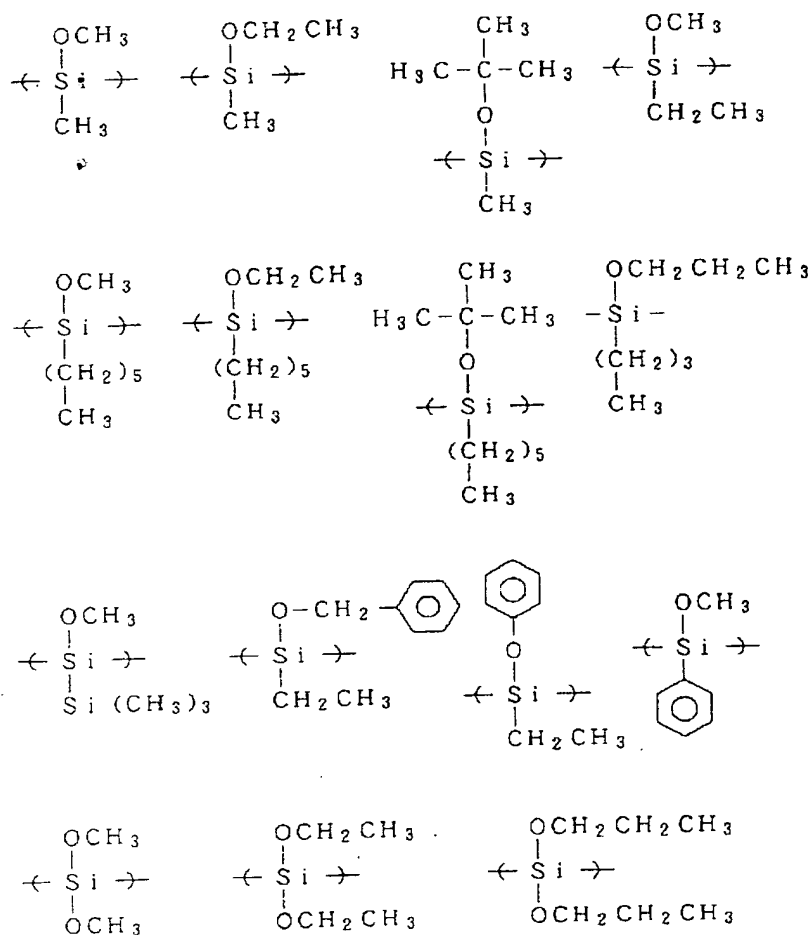
[Formula 14]



(Among the above-mentioned formula, at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn, R1, and R2 may be chosen from a hydrogen atom, a permutation or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical, and may be of the same kind, or different species are sufficient as them.) In addition, R1 And R2 Carbon numbers are 1-15. It is manufactured using the precursor polymer which has the repeating unit expressed by carrying out deliquoring condensation of the hydroxyl group or alkoxyl groups of a side chain. The homopolymer or copolymer of the organosilane, the ORGANO germane, or the ORGANO stannane expressed with a general formula (I) or (II) has the hydroxyl group which the oxygen atom coupled directly with the silicon atom, the germanium atom, or the tin atom, a permutation, or an unsubstituted alkoxyl group, and a quantity ratio with a silicon atom, a germanium atom or a tin atom, a hydroxyl group, or an alkoxyl group has the repeating unit which is 1:1 by 1:2 and the general formula (II) at a general formula (I). Specifically, the following is mentioned.

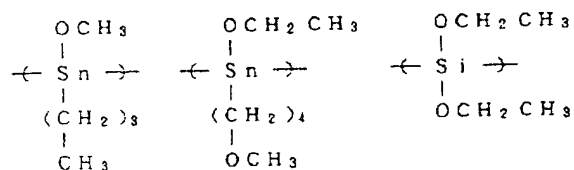
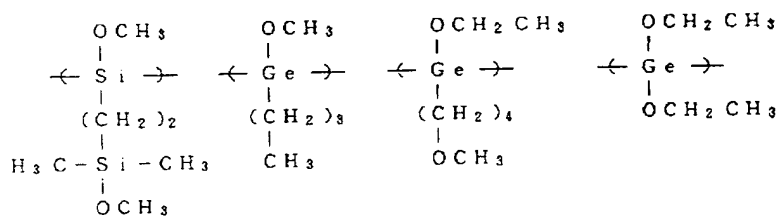
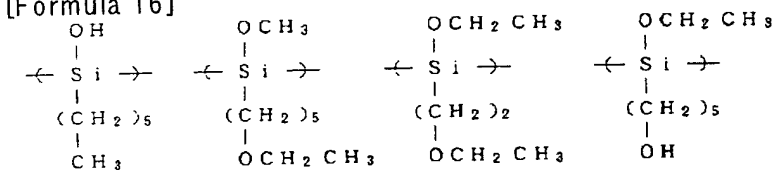
[0061]

[Formula 15]



[0062]

[Formula 16]



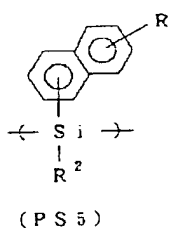
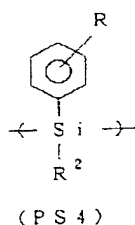
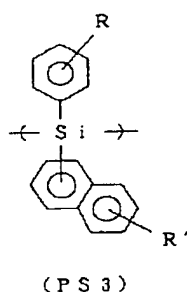
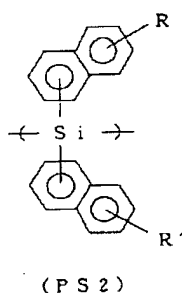
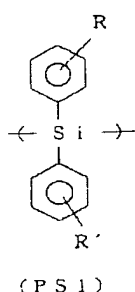
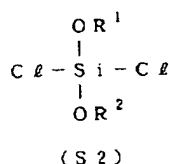
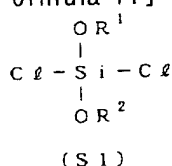
The precursor polymer which has the repeating unit expressed with a general formula (I) or (II) can be manufactured, for example by the following approaches. In addition, the manufacture approach of a polysilane precursor polymer is explained as a representative of a precursor polymer here. (a) For example, the following



general formula (S1) or (S2) the dichlorosilane expressed can be made to be able to react in solvents, such as a metallic-sodium metallurgy group lithium, etc. toluene, and the ether, and it can compound by carrying out demineralization condensation of the dichlorosilane. (b) moreover, K — after making acids, such as trifluoromethanesulfonic acid, act on Pori (diaryl silane) expressed with following general formula (PS1) – (PS5) in solvents, such as a methylene chloride, as reported to Matyjaszewski et al., J.Organomet.Chem., and 340, 1988 and 7, it is also compoundable by making the alcohol which has a desired substituent part react. Moreover, the polysilane which has an ester group is compoundable by acting a carboxylic acid and carboxylate instead of alcohol in this case.

[0063]

[Formula 17]



Moreover, besides the above-mentioned approach, the polysilane which has an alkoxy group in a side chain (c) — KMatyjaszewski, Macromol.Chem., Macromol.Symp., and 42/43,269— as reported to 280 and 1991 The approach of carrying out ring opening polymerization of the four membered ring of Si, germanium, or Sn permuted by the alkoxy group etc., (d) As reported to the approach of carrying out electrolytic polymerization using the halogenide of the above-mentioned metal M atom permuted by the alkoxy group, (e) Kabeta et al., Chem.Lett., and 835 and 1994 How to carry out the polymerization of the alkoxy ghost of Metal M by disproportionation using catalysts, such as a base, (f) As reported to Yu-Ling Hsiao et al., J.Am.Chem.Soc., 1994 and 116, and 9779–9780 It is also compoundable by the approach of making a carbonyl compound like an aldehyde or a ketone reacting to the resin which has M–H association of Pori (phenyl hydronalium silylene) etc. under an operation of azobisisobutyronitrile (azobisisobutyronitril) etc.

[0064] In addition, if that from which the hydroxyl group (–OH) and/or the alkoxy group (–OR) were introduced into some side chains also among the polysilane which is the raw material of the glass composite material which has the structure of the above (A) after the oxygen atom had coupled directly at the polymer chain is used, the glass composite material which has the structure of the above (B) like what is expressed with a general formula (I) or (II) can be manufactured.

[0065] It may become the side chain mentioned above from a block copolymer with the polymer of the above [ a principal chain ], polymers other than these, for example, a polysiloxane, (silicone), a polyamide, polyimide, polyester, etc. also about the polysilane expressed with a general formula (I) or (II) like the polysilane which has a polar group. Moreover, any of the shape of a rectangular parallelepiped, such as annular [ , such as the shape of a single dimension chain, branched chain and a ladder, a 2-dimensional sheet-like chain, a three-dimensions

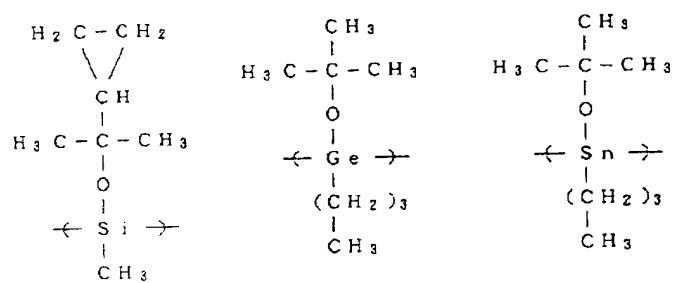
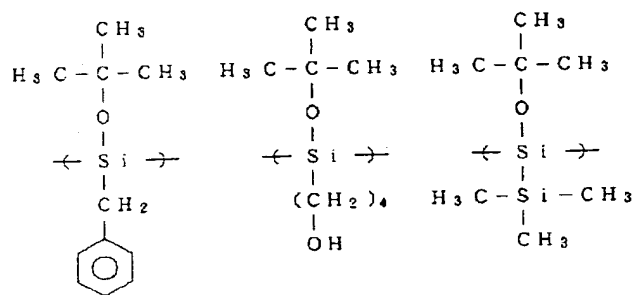
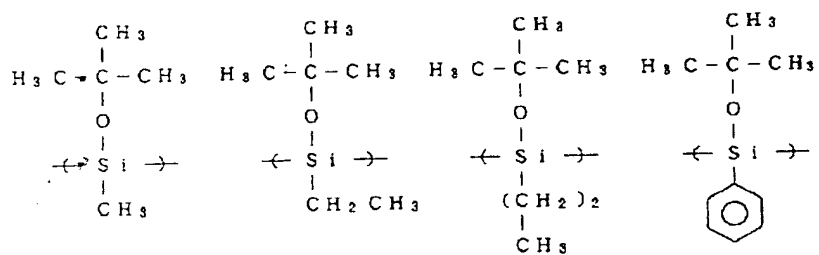
chain or five membered-rings, and six membered-rings, ] or OKUTASHIRA cubane, are sufficient also as the gestalt of a polymer chain. Although not limited especially about polymerization degree, either, it is desirable that the chain numbers  $n$  of atoms in a principal chain, such as Si, germanium, and Sn, are 6-100000 too, and  $n$  is 20-5000 more preferably at 10-10000, and a pan.

[0066] A bridge is constructed over the polysilane expressed with a general formula (I) or (II) by the condensation reaction of the hydroxyl group of a polymer side chain, and an alkoxyl group between molecules or by intramolecular, and since it can form the glass component which consists of a metallic oxide which has association with a silicon atom, a germanium atom or a tin atom, and an oxygen atom, glass matrix formation ingredients, such as a metal alkoxide, do not need to be used for it like [ in the case of manufacturing the glass composite material of the structure of above (A) ]. That is, the glass composite material of the structure of (B) concerning this invention can be manufactured by carrying out deliquoring condensation of the alkoxyl groups of a side chain, and vitrifying them according to heating or an operation of an acid or basic catalyst, after fabricating the polysilane expressed with a general formula (I) or (II) to a thin film etc. In addition, the thing same as a catalyst here as the case where the glass composite material of the structure of (A) is manufactured with a sol-gel method may be used.

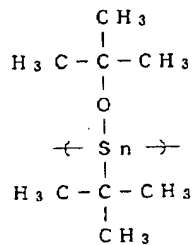
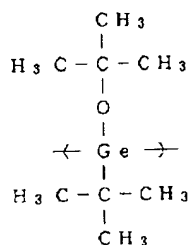
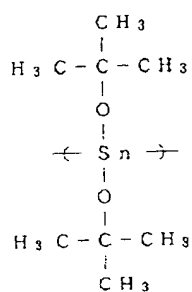
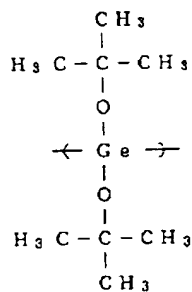
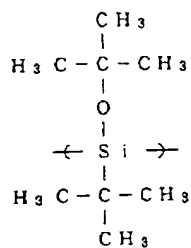
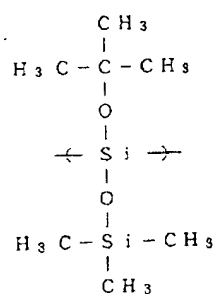
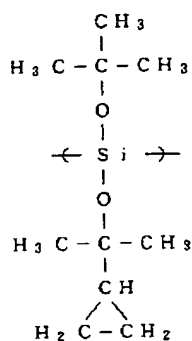
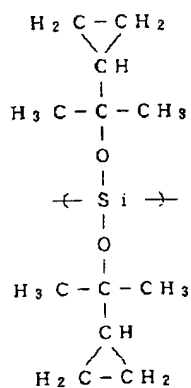
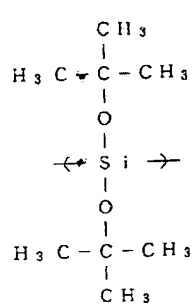
[0067] In this case, the glass composite material of the structure of (B) which starts this invention more at fitness is compoundable as polysilane of a precursor by using the polysilane shown especially by the above-mentioned general formula (III) or (IV) also among what is shown by the above-mentioned general formula (I) or (II). This reason is explained below. That is, especially the thing that has alkoxyl groups, such as a methoxy group and an ethoxy radical, can have the comparatively high reactivity of hydrolysis in many cases, and can make crosslinking reaction start from the reasons nil why steric hindrance is small etc., easily among the polysilane which has the repeat unit expressed with a general formula (I) or (II). On the other hand, these polysilane is inferior to storage stability, and handling is difficult for them. On the other hand, since the part of an alkoxyl group has tertiarybutyl, isopropyls, or such derivative structures and it is roughly hard to hydrolyze steric hindrance, the polysilane shown by the general formula (III) or (IV) is very excellent in storage stability. And shortly after making an acid catalyst etc. act on these polysilane, association between oxygen-carbon cleaves easily, the residue of tertiarybutyl, isopropyls, or these derivatives \*\*\*\*s, a hydroxyl group generates, and this hydroxyl group carries out dehydration condensation with other hydroxyl groups, and vitrifies. For this reason, while excelling in storage stability, once it activates, these polysilane has the work as a latency precursor polymer of vitrifying easily, and they are very useful. These polysilane is compoundable by the approach mentioned above. The example of polysilane shown by the general formula (III) or (IV) is shown below.

[0068]

[Formula 18]

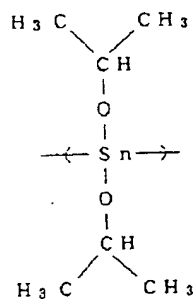
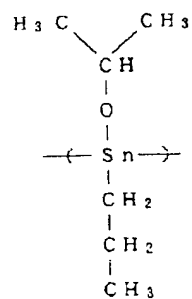
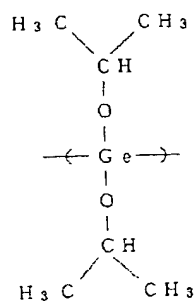
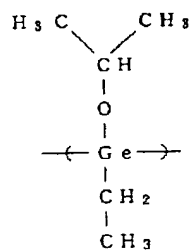
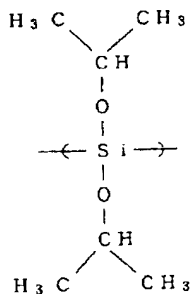
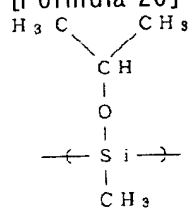


[0069]  
[Formula 19]



[0070]

[Formula 20]



In the glass composite material of the structure of (B) concerning this invention, since the principal chain of polysilane has combined with high density as a spacer the oxygen atom which constitutes a glass component directly and extremely, improvement in big endurance is expected. Moreover, since this glass composite material can be manufactured only using a precursor polymer, a moldability becomes [ the content of the principal chain of polysilane ] high advantageously also in respect of a functional manifestation good.

[0071] Furthermore, a CVD method may be used in order to manufacture the glass composite material which has the structure of (B). That is, substrates, such as silicon and quartz glass, are installed in a CVD furnace, silane system gas is diluted and supplied, and the polysilane film is formed on a substrate by making this decompose. During formation or after forming, a hydroxyl group permutes [ the polysilane film ] the active hydrogen in a sink and the polysilane film for oxygen content gas. This polysilane film can be heated and the glass composite material which has the structure of (B) can be compounded by making the polymer chains of polysilane construct a bridge through an oxygen atom.

[0072] In this approach, a silane, dichlorosilane, trichlorosilane, tetra-chlorosilane, a disilane, trisilane, tetrasilanes, and these mixed gas are mentioned as silane system gas. Hydrogen, an argon, helium, nitrogen, etc. are mentioned as gas which dilutes silane system gas. As oxygen content gas,  $H_2O$  containing oxygen, inert gas, hydrogen gas (nitrogen, an argon, helium, etc.), air, or these mixed gas is mentioned. As for the content of the oxygen in oxygen content gas, it is desirable that it is 30% or less. Moreover, the heating temperature at the time of bridge formation is more than temperature with them, for example, 60 degrees C, and is set below to the temperature which the polymer chain of polysilane does not decompose. [ able for two hydroxyl groups introduced into polysilane to start dehydration, and to form  $Si-O-Si$  association ]

[0073] Thus, the process which compounds glass composite material (oxygen bridge formation polysilane) with a CVD method is incorporable into a semi-conductor manufacture process. Therefore, the optical device and semiconductor device using the luminescence function of oxygen bridge formation polysilane can be accumulated, and an opto-electronic integrated circuit can be formed. Moreover, if a CVD method is used, as compared with the case of liquid phase composition, it is advantageous to the cost reduction by mass production method, and the problem of mixing of an impurity is excellent also in few points.

[0074] The effectiveness of glass composite material of having the structure of (A) and (B) concerning this invention explained above is explained collectively. Since the bridge formation part of a polymer chain is strongly held by the glass matrix of the perimeter at the glass composite material of this invention, even if some polymer chains are cut by energy, such as light, joining together again is possible. Thus, since the fixed effect of the polymer chain of polysilane is heightened, photodegradable one-proof, heat-resistant resolvability, and chemical-proof resolvability are high. Moreover, when the principal chains of polysilane form  $M-O-M$  association and they are constructing the bridge especially, conjugate [ of the principal chain of polysilane ] spreads on the whole bridge formation object by mediation of an oxygen atom. For this reason, carrier mobility improves electrically, electrical conductivity becomes good, the reinforcement of photoluminescence (PL) and electroluminescence (EL) is optically high, and the effectiveness of luminescence wavelength shifting according to the chain number and the degree of cross linking of Si, germanium, and Sn in a polymer principal chain is also acquired. Moreover, in the glass composite material of this invention, even when the content of polysilane is high, since the fixed effect of the polymer chain of polysilane is high, it becomes advantageous to the manifestation of the above electric /optical properties. In the polysilane-glass composite material which made the polysilane known conventionally compound [ mixing and ]-ize in silicic-acid glass on the other hand, very, and since bridge formation of a polysilane principal chain is not enough, either, the rate of the silicic-acid glass matrix which is an insulator cannot acquire effectiveness like the glass composite material of this invention.

[0075] In the glass composite material of this invention, in order to acquire the above-mentioned effectiveness, it is desirable that the bridge is chemically constructed by three or more places by the glass matrix which a polymer chain becomes from the network structure of a metallic oxide. If the point on a precursor polymer chain constructing a bridge is three or more places as mentioned above, the phase separation of the polymer chain of polysilane and a glass matrix can be prevented. Moreover, in order to heighten the fixed effect of a polymer chain more, as for the point constructing a bridge, it is desirable that they are five or more places and ten more places or more. However, about a degree of cross linking, although the solubility to a solvent is held, a degree of cross linking can choose from the condition which a degree of cross linking tends [ very ] to dissolve in a solvent low over the large range according to an application to the condition that it has very high mechanical strength sufficient by the high degree of hardness, and can use as a Plastic solid. And it is also

possible to use such a bridge formation object as the Plastic solid which was insoluble and excellent in the solvent by solvent-proof nature by raising a degree of cross linking further after shaping. In addition, the number of the point on such a polymer chain constructing a bridge may be easily analyzed by computing the conversion of the functional group in a precursor polymer.

[0076] Next, the physical properties which the glass composite material concerning this invention should fulfill when discovering optical and electrical characteristics which were excellent with slight height in endurance are explained, taking the application to various components into consideration, comparing with the SHIROKISEN ingredient known especially conventionally.

[0077] Although [ the chain of silicon ] it has the structure where the bridge was constructed with the oxygen atom, since it is insoluble to a solvent, the SHIROKISEN compound known conventionally has the example which carried out pressing of the powder and fabricated it on the pellet. Such a pellet is only that in which powder essentially solidified, and many grain boundaries exist. Thus, existence of many grain boundaries reduces electrical conductivity remarkably. Moreover, since the grain boundary of the magnitude which cannot disregard the pellet of a SHIROKISEN compound optically exists, the light which passes through the inside of this ingredient tends to be scattered about, and cannot hold coherence to the light of specific wavelength. Moreover, in the polymer chain and silicon microcrystal of polysilane with which the bridge was constructed over the SHIROKISEN compound including the silicon microcrystal, since each excitation energy differs, the energy level by the silicon microcrystal is formed. Consequently, since a silicon microcrystal forms the level non-emitted light or emits light in the fluorescence in which wavelength differs from desired wavelength when a SHIROKISEN compound is used as a PL ingredient like a laser medium, it becomes the cause of reducing PL effectiveness. When it uses as an EL ingredient, in order similarly for a silicon microcrystal to form the level non-emitted light, or to carry out the trap of the carrier and to reduce a carrier's transportation efficiency, it becomes the cause of reducing EL effectiveness. Furthermore, crystalline high Si atom with which all of four joint hands form Si-Si association becomes the cause of reducing EL effectiveness in order to act as a non-emission center over a hole and electron pair luminescence. Moreover, when using as a non-linear optical material, there is an inclination for a silicon microcrystal to absorb excitation light and for light wave length conversion efficiency to fall.

[0078] On the other hand, in the glass composite material of this invention, although it becomes the factor which checks the manifestation of electric /optical properties, such as a silicon microcrystal contained in a SHIROKISEN compound, for example, it excels in the point that a thing hardly exists. Hereafter, each physical properties, such as content of M atom relevant to such an inhibition factor with which all of the content of a volume resistivity, coherence, a silicon microcrystal, a germanium microcrystal, and a tin microcrystal or four joint hands form M-M association, are further explained to a detail.

[0079] (Volume resistivity) Conjugate [ of the polymer chain of polysilane ] has spread, and also the glass composite material of this invention is uniform, and since a grain boundary hardly exists, it has high electrical conductivity. This is JIS. The volume resistivity measured according to the circle plate electrode method of C2151 publication is shown by the low thing. As for the thickness of the sample with which measurement of a circle plate electrode method is presented, it is desirable to be referred to as 0.02-0.1 micrometers and further 0.05-0.1 micrometers. Moreover, an electrical potential difference /thickness ratio, i.e., field strength, is most preferably set as 106 V/cm as more than 10V more than 5V still more preferably more than 2V preferably [ applied voltage / more than 1V ] according to the thickness of a sample. The magnitude of an electrode is JIS fundamentally. Although the publication of C2151 is followed, some magnitude of an electrode may be changed according to the configuration of a test piece, and magnitude. About the quality of the material of an electrode, ITO etc. is used as a positive electrode and gold, copper, aluminum, etc. are used as a negative electrode. That is, it is desirable that a negative electrode uses combination with a work function smaller than a positive electrode, and the combination of aluminum is the most desirable as ITO and a negative electrode as a positive electrode. The glass composite material of this invention is  $3 \times 10^6$  by measurement on these conditions. It has a volume resistivity below  $\omega$ -cm. A volume resistivity is  $1.5 \times 10^6$ . Below  $\omega$ -cm and further  $8 \times 10^5$  Below  $\omega$ -cm and further  $6 \times 10^5$  Below  $\omega$ -cm and further  $4 \times 10^5$  It is desirable that it is below  $\omega$ -cm.

[0080] (Coherence) There are no particle and grain boundary which have the particle size more than the wavelength of the light leading to dispersion, and since it is optically uniform, the inside of the glass composite material of this invention holds coherence to the light of the wavelength range of 300-800nm. When optical properties, such as absorption of polysilane and luminescence, are taken into consideration, as for the wavelength range holding coherence, it is desirable that they are 280-900nm and further 220-1200nm. This

condition becomes important over application at large [ optical ].

[0081.] Maintenance of coherence is attained by being 20% or less at the rate of haze. This value is wanted to be 3% or less still more preferably 5% or less more preferably 10% or less. When a sample is a thin film and the rate of haze uses a Plastic solid as a component like the outgoing radiation light for example, in EL luminescence the value when carrying out incidence of the light at right angles to the front face, and in the case of the other Plastic solid, it is estimated by the value when carrying out incidence of the beam of light parallel to the optical axis which carries out incidence to outgoing radiation or a Plastic solid from a Plastic solid.

[0082] (Content of a silicon microcrystal etc.) As mentioned above, since a SHIROKISEN compound contains a silicon microcrystal, the signal which originates in a silicon microcrystal  $2\theta=28.4$  and near  $47.3$  or  $56.1$  degree according to the X diffraction which makes Cu bulb X line source is observed. Moreover, as a germanium crystal or a tin crystal, although it changes also with the crystal form, a signal is observed by the X diffraction which makes Cu bulb X line source  $2\theta=27.3$ ,  $45.3$  or  $53.7$  degrees and  $2\theta=23.7$ , and, for example near  $34.2$  or  $46.4$  degree, respectively. On the other hand, the area of the signal resulting from the silicon crystal, germanium crystal, and tin crystal as which a peak is observed by the range of  $2\theta=20-60$  degree according to the X diffraction which the glass composite material of this invention hardly contains a silicon microcrystal, a germanium crystal, and a tin crystal, but makes Cu bulb X line source is 1% or less of the sum total area of all signals. For example, in the glass composite material over which make polysilane and a glass matrix come to construct a bridge chemically mutually, the area of the signal resulting from the silicon microcrystal with which a peak is observed in an X diffraction by  $2\theta=27-30$ ,  $46-49$ , and the range of  $55-58$  degrees turns into 1% or less of the sum total area of all signals. As for the area of the signal resulting from a silicon microcrystal, a germanium microcrystal, and a tin microcrystal, it is desirable that they are 0.1% or less of the area of all signals and 0.01 more% or less. However, let area of all signals here be the sum total area of all the signals in all the range in which  $2\theta$  exceeds 0 degree instead of the sum total area of the signal in the range of  $2\theta=20-60$  degree. In the application to a nonlinear optical element, a laser component, etc., this condition becomes important especially, when raising light wave length conversion efficiency, PL effectiveness, etc.

[0083] after stopping the content of a silicon microcrystal, a germanium microcrystal, and a tin microcrystal in the glass composite material of this invention, it is still more desirable that the content of crystalline high M atom with which all of four joint hands form M-M association is set up to less than 10% by the atomic composition ratio. The quantum of such an M atom can be carried out by measurement of XPS, Solid-state NMR, etc. This condition becomes important when raising EL effectiveness especially in the application to an EL element.

[0084] Moreover, when applying the glass composite material of this invention to various components is taken into consideration, it is necessary to include in a hardened material pan as a Plastic solid of predetermined configurations, such as a thin film, at a component. For this reason, it has sufficient degree of hardness, and in case membranes are formed, it is desirable to have practical solvent fusibility. In relation to these properties, surface hardness and C atom content are explained.

[0085] (Surface hardness) When using the glass composite material of this invention as a hardened material, as for the surface hardness, it is desirable that it is more than 3B by the pencil scratch test method (JIS K5401). surface hardness — more than B — further — more than 1H — further — more than 2H — further — more than 4H — further — it is desirable that it is more than 6H. In order to fulfill these conditions, it is required that the bridge should be constructed by 20% or more of part of the functional group in a polymer side chain for which a bridge can be constructed. As for a bridge formation part, it is desirable that they are 30% or more of the functional group which can construct a bridge, 50 more% or more, 80 more% or more, and 90 more% or more. In this invention, the conversion of the functional group in a polymer side chain can be raised in this way, and the glass composite material which excelled [ increase / crosslinking density ] especially in endurance can be obtained.

[0086] In addition, the conversion of such a functional group can carry out a quantum by secondary ion mass spectrometry, NMR, IR, XPS, etc. Furthermore, in the case of crosslinking reaction, since it originates in the desorption of water or alcohol and reduction in weight arises, the conversion of a functional group may be computed by thermogravimetric analysis (TG) etc.

[0087] (C atom content) As for the glass composite material of this invention, it is desirable to contain 0.1% or more of C atom by the atomic composition ratio from a viewpoint which raises the membrane formation nature and flexibility of a Plastic solid. Since it will be easy to dissolve in a solvent so that C atom content is high if

only membrane formation nature is taken into consideration, as for the content of C atom, it is more desirable that they are 1% or more and 10 more% or more.

[0088] Next, the nitrogen-containing composite material of this invention is explained. The nitrogen-containing composite material of this invention has the polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, and inorganic or an organic matrix, and the bridge is mutually constructed over it chemically through the nitrogen atom which a polymer chain, inorganic, or an organic matrix coupled directly with Si, germanium, or Sn atom on a polymer principal chain.

[0089] More specifically the nitrogen-containing composite material of this invention (C) The polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, For example, it has organic matrices, such as aniline resin, the poly aniline, polypyrrole, such mixture, or a copolymer. The structure over which Si on a polymer principal chain, germanium or Sn atom, and the nitrogen atom in an organic matrix formed direct coupling in, and constructed the bridge is sufficient, and (D) The polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the inorganic matrix which contains metal-nitrogen-metallic bond and makes network structure. The structure over which Si on a polymer principal chain, germanium or Sn atom, and the nitrogen atom in an inorganic matrix formed direct coupling in, and constructed the bridge is sufficient, and (E) the polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers The structure in which the inorganic matrix was formed is sufficient as association between the silicon atom which constructs a bridge mutually and minds this nitrogen atom with the nitrogen atom coupled directly with Si, germanium, or Sn atom on a polymer chain, a germanium atom, or a tin atom.

[0090] The nitrogen-containing composite material which has the structure of the above (C) is explained. The polysilane used for the nitrogen-containing composite material which has this structure is likes like the polysilane explained in relation to the glass composite material which has the structure of (B) mentioned above. That is, the polymer chosen from the polysilane by which the polar group which causes elimination reactions, such as a hydroxyl group, an alkoxyl group, and an amino group, was introduced into the side chain, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers is used.

[0091] In addition, the polysilane into which the amino group was introduced is compoundable by making ammonia and an amine react, after making acids, such as a hydrochloric acid and trifluoro methansulfonic acid, act on the polysilane permuted for example, by the aromatic series radical in solvents, such as a methylene chloride. Yoshida et al. [ moreover, ] (Yoshida, Sakamoto, Sakurai; it is also compoundable by the approach of going via mask DOJISHIREN of the collection three F332 (1993) of the 65th spring annual convention drafts of the Chemical Society of Japan.)

[0092] It is the same with having mentioned above also about the chemical structure of the principal chain of a polymer, a gestalt, etc. Moreover, although not limited especially about polymerization degree, either, it is desirable that the chain numbers  $n$  of atoms in a principal chain, such as Si, germanium, and Sn, are 4–100000, and  $n$  is 30–1000 more preferably at 10–10000, and a pan. In this case, if  $n$  is too large, not only the solubility over a solvent falls, but compatibility with the poly aniline, polypyrrole, etc. will worsen and preparation of a bridge formation object will become difficult.

[0093] As the aniline resin which is other components of the raw material of the nitrogen-containing composite material which has the structure of (C), the poly aniline, and polypyrrole, some [ at least ] nitrogen atoms should just have active hydrogen among the nitrogen atoms in a principal chain, respectively. Therefore, a principal chain may consist of a homopolymer of aniline resin, the poly aniline, and polypyrrole, and may consist of these copolymers. Moreover, a principal chain may consist of a block copolymer with these polymers, polymers other than these, for example, a polysiloxane, (silicone), a polyamide, polyimide, polyester, a polyether, vinyl resin, acrylic resin, the poly thiophene, etc. Moreover, although a single dimension chain, branched chain, a 2-dimensional chain, a three-dimensions chain, and annular any are sufficient as the gestalt of a polymer chain, it is preferably good except a three-dimensions chain. Since a three-dimensions chain is in the condition round which principal chains, such as the poly aniline and polypyrrole, twined by itself, this reason is because bridge formation with polysilane is fully hard to be performed. Although not limited especially about polymerization degree, either, it is desirable that the chain numbers  $n$  of repeat units, such as an aniline and a pyrrole, are 4–10000, respectively, and it is desirable to a pan 20–1000, and that it is 300–1000 more preferably. This reason is that the effectiveness which fixes a polysilane chain to an organic matrix according to bridge formation becomes small, the solubility over a solvent will fall, or the compatibility of polysilane will worsen, and preparation of a bridge formation object will become difficult if  $n$  is too large conversely while the poly aniline



and the functional manifestation of polypyrrole original will be barred, if  $n$  is too small.

[0094] In the polysilane which has the functional group mentioned above, the poly aniline, etc., remaining as it is or N atom contained in the poly aniline etc. when it mixes in the state of a solution carries out the nucleophilic attack of Si of polysilane, germanium, and the Sn atom (M atom), a functional group \*\*\*\*s, and N-M association is formed. Moreover, among the functional groups of polysilane, N atom and the functional group of the surplus which did not react, for example, an alkoxyl group, construct a bridge mutually by hydrolysis etc., and it forms M-O-M association. Thus, polysilane, the poly aniline, etc. join together chemically, or it joins together chemically by polysilane, and the reticulated structure of cross linkage is formed.

[0095] Although especially the loadings of the organic matrix material to the polysilane which has a functional group in a side chain are not limited, generally to be 50 - 2000% and further 100 - 500% preferably are desired 5 to 5000% by the weight composition ratio. This is because the functional manifestation of polysilane will become small as the whole composite material if the effectiveness which fixes the principal chain of polysilane if there are too few amounts of an organic matrix material is not enough and there is conversely. [ too much ]

[0096] Thus, by the nitrogen bridge formation polysilane which has the structure of (C) obtained, decomposition of polysilane stops being able to happen easily and lightfastness etc. improves. Moreover, since each organic matrix which consists of polysilane, a poly aniline, etc. is a charge transportability polymer, its charge transportability etc. improves by the interaction of these polymers. And since an electronic state changes when N atom couples directly with the principal chain of polysilane, PL and EL property are discovered and a nonlinear optics property improves.

[0097] Moreover, in order to raise these functions, various kinds of electron-donative matter and the electronic conferment nature matter may be added (doping). Specifically, acids, such as an iodine, secondary salt-ized iron, a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, a phosphoric acid, oxalic acid, p-toluenesulfonic acid, methansulfonic acid, and trifluoro methansulfonic acid, etc. are mentioned. These are independent, or two or more sorts are mixed and they are used.

[0098] In addition, the nitrogen-containing composite material which has an organic matrix is compoundable also by making the polysilane into which the amino group was introduced, and the thing by which the amino group and the functional group which can react were introduced into some next resin [ at least ] react. As resin here, specifically For example, phenol resin, furan resin, Xylene-formaldehyde resin, a urea resin, a urea-resin, melamine resin, Alkyd resin, an unsaturated polyester resin, an epoxy resin, triaryl SHIANU rate resin, Acrolein system resin, maleimide resin, triazine system resin, polyethylene, Polypropylene, polystyrene, poly paraxylene, polyvinyl acetate, Polyacrylate, methacrylic resin, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, A fluororesin, a polyacrylonitrile, polyvinyl ether, a polyvinyl ketone, A polyether, a polycarbonate, a polyamide, polydien, polyurethane, They are polyphenylene, polyphenylene oxide, polysulfone, silicone resin, rubber, a cellulose, protein, polyacethylene, Pori (PARAFENIRENSURUFIDO), the poly thiophene, a polish roll, etc. These are independent, or two or more sorts are mixed and they are used. Moreover, it can have in addition to the above high molecular compounds, and may be, and the amine compound of a molecule may be used, for example, xylylene diamine, 2, and 6-diamino naphthalene etc. is mentioned.

[0099] Next, the nitrogen-containing composite material which has the structure of (D) is explained. The nitrogen-containing composite material which has this structure is compounded by mixing and making the compound which serves as a like and an inorganic matrix which has active hydrogen and contains metal-nitrogen-metallic bond on a nitrogen atom like the polysilane explained in relation to the glass composite material which has the structure of (B) mentioned above, for example, a polysilazane sol etc., react. In addition, in the nitrogen-containing composite material which has the structure of (D), not only metal-nitrogen-metallic bond but metal-oxygen-metallic bond may be included in the inorganic matrix which makes network structure.

[0100] Like for example, W.S.Coblentz's and others (MaterialsScience Research, Vol.17, ed.by R.F.Davis, H.Palmour and R.L.Porter, PlnumPress, New York(1984) p.271-285) approach, in a predetermined metal halogenide, a metal alkoxide, metal carboxylate, etc., amine decomposition is carried out and a polysilazane sol is prepared ammonolysis or by carrying out a polymerization.

[0101] Although especially the loadings of the inorganic matrix material to the polysilane which has a functional group in a side chain are not limited, generally to be 50 - 2000% and further 100 - 500% preferably are desired 5 to 5000% by the weight composition ratio. This is because the functional manifestation of polysilane will become small as the whole composite material if the effectiveness which fixes the principal chain of polysilane if there are not much few loadings of an inorganic matrix material is not enough and there is conversely. [ too much ]

[0102] Thus, by the nitrogen bridge formation polysilane which has the structure of (D) obtained, decomposition

of polysilane stops being able to happen easily and lightfastness etc. improves. And since an electronic state changes when N atom couples directly with the principal chain of polysilane, PL and EL property are discovered and a nonlinear optics property improves.

[0103] In addition, in the nitrogen-containing composite material which has the structure of (D), nitrides, such as Si, aluminum, Ti, B, Zr, V, W, Hf, Ta, U, Th, Be, Nb, Cr, Mo, and La, may be used as a metal nitride which constitutes an inorganic matrix. Moreover, oxides, such as Si, germanium, Sn, Pb, aluminum, Ga, As, Sb, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Na, K, Li, calcium, Mg, Ba, and Sr, may be used together as a metallic oxide with these metal nitrides.

[0104] Moreover, the nitrogen-containing composite material which has an inorganic matrix can make the polysilane into which the amino group was introduced, an inorganic polymer, metallic-oxide gel, etc. able to react, and can also be obtained. As metallic-oxide gel, silica gel, an alumina, titanium oxide, a zirconium dioxide, indium oxide, the tin oxide, etc. are mentioned. In addition, coincidence may be made to distribute particles, such as various ceramics and clay, and a montmorillonite, saponite, a mica, etc. are specifically mentioned to it as ceramics as clay, such as silicon carbide, silicon nitride, aluminum nitride, titanium nitride, calcium silicon, and SHIROKISEN.

[0105] Furthermore, a bridge may be constructed by both matrices in polysilane, using organic and an inorganic matrix material as a matrix material so that it may have the structure of (C) and (D).

[0106] Next, the nitrogen-containing composite material which has the structure of (E) is explained. The nitrogen-containing composite material which has this structure is preferably compounded by making heating or a catalyst act and stiffening it under an anhydrous condition, after decomposing the functional group introduced into the side chain of the permutation polysilane mentioned already by organic amines, such as ammonia or monomethylamine, ethylamine, 2-aminoethanol, and an aniline. Polysilane constructs a bridge through a nitrogen atom and M-N-M (M is Si, germanium, or Sn atom) association formed as that result constitutes an inorganic matrix from this structure.

[0107] In the nitrogen-containing composite material of this structure of (E), since the principal chain of polysilane has combined the nitrogen atom with high density directly and extremely as the bridged structure, improvement in big endurance is expected. Moreover, since this nitrogen-containing composite material is compoundable only from a precursor polymer, the content of the principal chain of polysilane is high and becomes advantageous also in respect of a functional manifestation.

[0108] The nitrogen-containing composite material of this invention which has the structure where the bridge was constructed over the principal chain of polysilane through the nitrogen atom as mentioned above can acquire the same effectiveness as the glass composite material mentioned above. And in the nitrogen-containing composite material which has structure as shown in (C) and (E), for example, since electronic conjugate [ of a polysilane principal chain ] spreads even in other polysilane principal chains through a nitrogen atom, carrier-mediated transport ability, luminescence, a nonlinear optics property, etc. are shown. In this case, since electronic breadth is also large as compared with an oxygen atom, as for a nitrogen atom, it is expected that a conjugative effect will be strengthened. When the nitrogen atoms especially coupled directly with the principal chain of polysilane form azo association, it is expected that a conjugative effect will be strengthened more and it is very useful. Furthermore, by the nitrogen bridge formation polysilane which has the structure of (E), since three joint hands of a nitrogen atom can be used effectively, the firmer structure of cross linkage can be formed as compared with the oxygen bridge formation polysilane by which the bridge was constructed over the principal chain of polysilane through the oxygen atom two joint hands are [ atom ]. In addition, it is the same as that of the case of the glass composite material mentioned above also about the desirable physical properties which should be fulfilled when discovering optical and electrical characteristics excellent in the nitrogen-containing composite material of this invention.

[0109] Next, application to a photoelectron device called patterning, the light emitting device and the electrophotography photo conductor, nonlinear optical element, and laser component for making a different function in one Plastic solid discover as an application using the composite material (glass composite material and nitrogen-containing composite material) of this invention is explained. In addition, although glass composite material (oxygen bridge formation polysilane) is explained as a representative below, of course, nitrogen-containing composite material (nitrogen bridge formation polysilane) is applicable similarly.

[0110] (Patterning) If the polysilane used for the precursor of the glass composite material concerning this invention is used as the glass composite material over which the polymer chain and glass matrix of polysilane constructed the bridge by the suitable reaction, it can make various electric and chemical property mentioned

above discover. On the other hand, if it oxidizes in the polysilane of a precursor, since many parts which a polymer chain is cut and serve as a metallic oxide will occur, such an ingredient has a different property from the above-mentioned glass composite material. Therefore, if the two above-mentioned reactions are made to cause in one Plastic solid, the field which has two different properties can be formed.

[0111] For example, after preparing the solution of the polysilane of a precursor, applying on a suitable substrate, forming membranes and exposing some fields with the light of short wavelength rather than the absorption wavelength field of polysilane, or it alternatively through a predetermined mask first, the Plastic solid which has a desired pattern by the approach of heating can be acquired. That is, at the exposure section, a polymer chain is cut by photooxidation, many metallic oxides are generated, and glass composite material generates by advance of the crosslinking reaction by heating in the unexposed section to not containing polysilane or the content forming a little vitreous humour by subsequent heating.

[0112] If its attention is paid to an optical property, the exposure section will not discover these functions to the unexposed section discovering functions, such as ultraviolet absorption ability (ultraviolet-rays electric shielding ability) and firefly luminescence. Therefore, ultraviolet-rays-proof hard coating etc. is applicable to a transparence bar code, angle-of-visibility selectivity coating, the hollow window film, etc. using fluorescence using ultraviolet-rays electric shielding ability. Moreover, since the unexposed section differs in a refractive index from the exposure section, it can also use as optical waveguide, optical storage parts, such as a hologram, etc. About optical waveguide, the unexposed section which consists of glass composite material may be a core, or you may be a clad, and especially a configuration is not limited, either. If its attention is paid to an electric property, since the unexposed section will be low resistance and the exposure section will be high resistance, when connecting electrically the printed circuit board in which the electrode of a predetermined pattern was formed, for example, and the electronic parts mounted on it, the thin film of polysilane can be used.

[0113] (Light emitting device) Although recent years are prosperous in research of the electroluminescence (EL) component from which high brightness is obtained by the low battery using an organic compound, these have remarkably low endurance, in order to obtain good brightness, need to adopt a vacuum evaporation process about all layers, and have the problem that cost goes up. Although the EL element which used polysilane is indicated by JP,3-126787,A, the polysilane used conventionally has various problems which were mentioned above. Although generating EL luminescence with the visible porosity polysilane obtained by carrying out anodization of the crystal silicon to Phys.Rev.B49 (1994) 14732 is indicated, since porosity polysilane is produced by etching a silicon substrate, it can be formed neither by the depositing method nor the applying method. Although it is indicated by Phys.Rev.Lett.69 (1992) 2531 that SHIROKISEN shows fluorescence or a phosphorescence, as mentioned above, since SHIROKISEN is insoluble to a solvent, it can be formed neither by the depositing method nor the applying method. Furthermore, since these porosity polysilane and SHIROKISEN contain Si crystal, they have the problem of Si crystal forming the level non-emitted light and reducing EL effectiveness.

[0114] On the other hand, since membranes can be formed on the high film of a mechanical strength, it excels in lightfastness etc., and the content of a silicon microcrystal, a germanium microcrystal, and a tin microcrystal is moreover stopped, and the property which polysilane originally has can be efficiently employed as mentioned above, the glass composite material of this invention can be used as a component of an EL element.

[0115] In the light emitting device to which the light emitting device of this invention has a luminous layer in inter-electrode [ one pair of ] The polymer chain with which said luminous layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide. M atom (it acts as a non-emission center) with which all of four joint hands of M atom (however, at least one sort as which M is chosen from Si, germanium, and Sn) form M-M association is characterized by making into a subject glass composite material which is less than 10% in M atomic composition ratio.

[0116] In the light emitting device to which other light emitting devices of this invention have a luminous layer and a charge transportation layer in inter-electrode [ one pair of ] The polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom, and is characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by the glass matrix which said polymer chain

becomes from the network structure of said metallic oxide.

[0117] The example of the EL element concerning this invention is explained with reference to drawing 1 and drawing 2. Sequential formation of the luminous layer 13 which the EL element of drawing 1 becomes from the glass composite material applied to the hole impregnation electrode 12 and this invention at a substrate 11 top, and the electron injection electrode 14 is carried out. This luminous layer 3 serves as the function as a charge transportation layer (a hole transportation layer and electronic transportation layer). Sequential formation of the hole transportation layer 23, the luminous layer 24, and the electron injection electrode 25 with which the EL element of drawing 2 consists of glass composite material applied to the hole impregnation electrode 22 and this invention at a substrate 21 top is carried out. In addition, the two-layer structure or the three-tiered structure of a hole transportation layer, a luminous layer, and an electronic transportation layer of the not only a thing but the luminous layer and electronic transportation layer which were shown in drawing 1 and drawing 2 is sufficient as the structure of an EL element, and further multilayer structure is sufficient as it.

[0118] In the EL element of this invention, various kinds of organic compounds can be used as an ingredient which constitutes layers other than the luminous layer which consists of glass composite material, and/or a charge transportation layer. as the organic compound which may be used for a hole transportation layer — a triazole derivative, an OKISA diazole derivative, an imidazole derivative, the poly aryl alkane derivative, a pyrazoline derivative, a pyrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, an arylamine derivative, an amino permutation chalcone derivative, an oxazole derivative, a styryl anthracene derivative, and full — me — non, a derivative, a hydrazone derivative, a stilbene derivative, etc. are mentioned. as the organic compound which may be used for a luminous layer — Alq3 etc. — it is mentioned. As an organic compound which may be used for an electronic transportation layer, polynuclear aromatic compounds, such as a fluorene, anthraquinone, perylene, and an anthrone, are mentioned. The laminating of these organic compounds may be carried out to the luminous layer and/or charge transportation layer which consist of glass composite material concerning this invention, and they may form the layer which is mixed with glass composite material and has a predetermined function. 1–300nm of any layers is preferably formed by the thickness of 5–150nm.

[0119] The layer which consists of glass composite material can be formed by gelling, after forming the precursor by the method of applying arbitration. Moreover, since it is hard coming to dissolve the gelled glass composite material in a solvent, when forming other layers by the applying method on it, it can use the solvent of arbitration.

[0120] The thing of transparence is desirable although the thing of the various quality of the materials, such as glass, ceramics, and a rigid plastic, can be used as a substrate. as the ingredient of a hole impregnation electrode — ITO, SnO<sub>2</sub>, and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. — the alloy which contains metals or these metals, such as Au, Ag, Cu, aluminum, In, nickel, Mg, calcium, Sn, Pb, and Mn, as an ingredient of a metallic oxide and an electron injection electrode is used. It is desirable to be transparence or that at least one side of these electrodes is translucent.

[0121] It can usually drive with about [ 3–50V ] direct current voltage, and the EL element of this invention is 0.1 – 5000 mA/cm<sup>2</sup>. The current of extent flows and it is 1–10000 cds/m<sup>2</sup>. The luminescence brightness which is extent is obtained. In addition, since luminescence energy changes according to the chain number and the degree of cross linking of Si, germanium, and Sn in the polymer principal chain when using glass composite material as a luminous layer, luminescence wavelength can be adjusted to some extent. After exposing the film of a precursor in order to change the chain number and the degree of cross linking of Si, germanium, and Sn in a polymer principal chain here for example, the approach of constructing a bridge can be used. Under the present circumstances, the EL element of multicolor luminescence is realizable by performing patterning, as mentioned above.

[0122] (Electrophotography photo conductor) As an electrophotography photo conductor, what has a charge generating layer and a charge transportation layer is proposed in recent years. Although what distributed the charge transportation matter which becomes a binder polymer from an organic low molecular weight compound as this charge transportation layer is known, charge transportation ability falls by the binder polymer, and it is lacking also in endurance. Moreover, by such conventional polysilane, although the electrophotography photo conductor which used the polysilane block copolymer is indicated by JP,3–293361,A, for example, as too mentioned above, there is a problem in endurance etc.

[0123] In the electrophotography photo conductor with which the electrophotography photo conductor of this invention has a charge generating layer and a charge transportation layer on a conductive base material The polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly

stannanes, and these copolymers, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. It can be characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide, and can excel in endurance, and the charge transportation ability which polysilane has essentially can be discovered.

[0124] The example of the electrophotography photo conductor concerning this invention is explained with reference to drawing 3 and drawing 4. The electrophotography photo conductor of drawing 3 carries out sequential formation of the charge transportation layer 33 which consists of glass composite material concerning the charge generating layer 32 and this invention on the conductive base material 31. The electrophotography photo conductor of drawing 4 carries out sequential formation of the charge transportation layer 42 and the charge generating layer 43 which consist of glass composite material concerning this invention on the conductive base material 41.

[0125] As charge generating matter contained in a charge generating layer, organic charge generating matter, such as inorganic charge generating matter, such as Se, SeTe, and SeAs, pyrylium, a thia pyrylium system color and a phthalocyanine system pigment, an anthanthrone pigment, a JIBENZU pyrene quinone pigment, a pyran TRON pigment, a tris azo pigment, an indigo pigment, the Quinacridone system pigment, and kino cyanine, may be used. These are formed as a charge generating layer in the condition of having usually distributed in the binder polymer.

[0126] As a conductive base material, aluminum, an aluminium alloy, copper, zinc, stainless steel, titanium, nickel, an indium, gold, platinum, etc. are used. Moreover, the resin which covered these metals with vacuum deposition can also be used.

[0127] (Nonlinear optical element) The nonlinear optical element of this invention In the nonlinear optical element which has the nonlinear-optical-phenomena generating section and the optical guided wave section The polymer chain with which said nonlinear-optical-phenomena generating section is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers at least, It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide. And the silicon crystal with which a peak is observed according to the X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, Area of the signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is characterized by making into a subject glass composite material which is 1% or less of the sum total area of all signals.

[0128] The example of the nonlinear optical element concerning this invention is explained with reference to drawing 5 and drawing 6. The nonlinear optical element of drawing 5 is formed in a pattern which glass composite material illustrates by etching on a substrate 51. That center section is the 3rd nonlinear-phenomenon generating section 52, and it has the configuration by which the waveguides 53 and 54 of dichotomy and the waveguides 55, 56, and 57 of the trifurcation to an outgoing radiation side were formed in the incidence side of laser light to this center section. If incidence of the signal light is independently carried out from waveguide 53, it will go straight on and outgoing radiation will be carried out from waveguide 55. If incidence of the control light is independently carried out from waveguide 54, it will go straight on and outgoing radiation will be carried out from waveguide 56. And independently, if incidence of waveguide 53 to the control light is carried out to coincidence, diffraction will produce it from waveguide 54 in the 3rd nonlinear-phenomenon generating section 52, and the diffracted light carries out outgoing radiation of the signal light from waveguide 57. The secondary nonlinear-phenomenon generating section 62 to which the nonlinear optical element of drawing 6 consists of glass composite material on a substrate 61 is formed in a straight-line-like pattern. If this secondary nonlinear-phenomenon generating section 62 is made to pass light, the 2nd higher harmonic will occur in the direction shown by the arrow head.

[0129] (Laser component) Although semiconductor laser is briskly studied as small laser in recent years, 450nm of oscillation wavelength is a limit, and the oscillation on the wavelength not more than it is not realized.

[0130] On the other hand, since the luminescence wavelength of 350-450nm and the poly stannane of the luminescence wavelength of 300-400nm and the poly germane is 400-500nm, the luminescence wavelength of polysilane can serve as an outstanding laser medium from the point of wavelength. Since the glass composite material of this invention can employ the luminescence wavelength of these polysilane efficiently effectively, the application as a laser component is expectable.

[0131] In the laser component which has the resonator with which the laser component of this invention

consists of one pair of mirrors by which opposite arrangement was carried out through a laser medium and this laser medium, and an excitation means for exciting said laser medium. The polymer chain with which said laser medium is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers. It has the network structure of the metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by the glass matrix which said polymer chain becomes from the network structure of said metallic oxide. And the silicon crystal with which a peak is observed according to the X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, Area of the signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is characterized by making into a subject glass composite material which is 1% or less of the sum total area of all signals.

[0132] The example of the laser component concerning this invention is explained with reference to drawing 7. The laser component of drawing 7 forms one pair of resonator mirrors 72 and 73 in the both ends of the laser medium 71 which consists of glass composite material, and one pair of electrodes 74 and 75 for excitation as an excitation means are formed in both sides of the laser medium 71. Excitation of this laser medium 71 generates laser light in the direction of an arrow head.

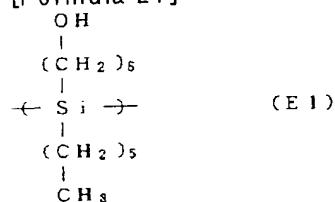
[0133]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on an example.

[0134] Polysilane (E1) 70mg of molecular weight 420000 and tetra-ethoxy silane (TEOS) 70mg which has the repeating unit shown with the example 1 following chemical formula were dissolved in ethanol 2.5ml. Agitating this solution at a room temperature, the mixed solution (0.5ml of aqueous ammonia and ethanol 5ml) was added 28%, and it agitated at the room temperature for 12 hours. Next, the solvent was removed and condensed and coating liquid was prepared until all volume was set to about 1ml. Then, rotation spreading of this coating liquid was carried out on the quartz substrate. After air-drying the coating liquid on a substrate at a room temperature for about 1 hour, at 40 degrees C, it dried for 5 hours, and gelled, and the transparent and colorless film (example 1) was obtained.

[0135]

[Formula 21]



When visible and the ultraviolet absorption spectrum of the obtained film were measured, it turned out that absorption resulting from the silicon chain of polysilane (E1) is observed near 315nm, and polysilane (E1) has not decomposed under a gelation reaction condition. moreover, the infrared absorption spectrum of this film — KBr — when measured by law, absorption resulting from Si—O—Si association was observed by the 1100cm<sup>-1</sup> neighborhood, and it was checked that silicic-acid glass structure is formed. These results showed that the obtained film was glass bipolar membrane which polysilane (E1) contains in silicic-acid glass.

[0136] Furthermore, the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this glass bipolar membrane. Consequently, as for this glass bipolar membrane, it turned out that a degree of hardness B is shown and it has sufficient mechanical strength.

[0137] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is 3x10<sup>6</sup>. It was over omega-cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places. On the other hand, for the comparison, like the above, the ethanol solution of polysilane (E1) was prepared, rotation spreading was carried out, it dried and the film was formed on the quartz substrate. This rotation spreading film was so soft that the fingerprint was attached when pushed by the fingertip, and that mechanical strength was insufficient.

[0138] Example 2 polysilane (E1) 6.7mg, polyvinyl-pyrrolidone (PVP) 70mg, and tetra-ethoxy silane (TEOS) 70mg were dissolved in ethanol 2.5ml. Agitating this solution at a room temperature, the mixed solution (0.5ml of aqueous ammonia and ethanol 5ml) was added 28% and it agitated at the room temperature for 12 hours. Next, the solvent was removed and condensed and coating liquid was prepared until all volume was set to about 1ml.

Then, rotation spreading of this coating liquid was carried out on the quartz substrate. After air-drying the coating liquid on a substrate at a room temperature for about 1 hour, at 40 degrees C, it dried for 5 hours, and gelled, and the transparent and colorless film (example 2) was obtained.

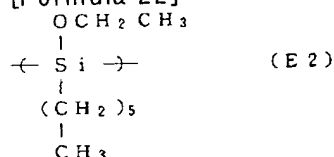
[0139] About this film, like the example 1, when measurement of visible, an ultraviolet absorption spectrum, and an infrared absorption spectrum was performed, it turned out that this film is glass bipolar membrane which polysilane (E1) contains in the medium which consists of PVP and silicic-acid glass.

[0140] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was over  $\Omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

Polysilane (E2) 70mg of molecular weight 7000 and tetra-ethoxy silane (TEOS) 70mg which has the repeating unit shown with the example 3 following chemical formula were dissolved in ethanol 2.5ml. Agitating this solution at a room temperature, the mixed solution (0.5ml of aqueous ammonia and ethanol 5ml) was added 28%, and it agitated at the room temperature for 12 hours. Next, the solvent was removed and condensed and coating liquid was prepared until all volume was set to about 1ml. Then, rotation spreading of this coating liquid was carried out on the quartz substrate. After air-drying the coating liquid on a substrate at a room temperature for about 1 hour, at 40 degrees C, it dried for 5 hours, and gelled, and the transparent and colorless film (example 3) of 0.2 micrometers of thickness was obtained.

[0141]

[Formula 22]



When visible and the ultraviolet absorption spectrum of the obtained film were measured, absorption resulting from the silicon chain of polysilane (E2) was observed near 305nm. moreover, the infrared absorption spectrum of this film — KBr — when measured by law, it was checked that silicic-acid glass structure is formed. These results showed that the obtained film was the glass bipolar membrane which polysilane (E2) contained in silicic-acid glass.

[0142] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was over  $\Omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places. Furthermore, lightfastness was evaluated as it was the following about the obtained glass bipolar membrane. That is, in order to degrade glass bipolar membrane, they are ultraviolet rays with a wavelength [ a low pressure mercury lamp to ] of 254nm 7 mW/cm<sup>2</sup>. The predetermined time exposure was carried out on conditions. And lightfastness was evaluated by comparing visible and the ultraviolet absorption spectrum before and behind UV irradiation. Consequently, by the film of an example 3, also after the UV irradiation for 30 minutes, the absorption peak reinforcement near 305nm is 72% as compared with it before UV irradiation, and having not photodissociated the polysilane chain so much was checked. On the other hand, for the comparison, like the above, the ethanol solution of polysilane (E2) was prepared, rotation spreading was carried out, it dried and the film (example 3 of a comparison) was formed on the quartz substrate. About this film, the lightfastness when irradiating ultraviolet rays was evaluated by the completely same conditions as the above. In addition, the thickness of the rotation spreading film of the example 3 of a comparison could be 0.16 micrometers so that the absorbed amount of ultraviolet rays with a wavelength of 254nm might become the same as that of the glass bipolar membrane of 0.2 micrometers of thickness. Consequently, by the rotation spreading film of the example 3 of a comparison, the absorption near [ which originates in a silicon chain by the exposure of ultraviolet rays ] 310nm disappeared mostly. As mentioned above, it turned out that the glass bipolar membrane of an example 3 has the endurance which was very excellent to the optical exposure as compared with the rotation spreading film of the example 3 of a comparison which consists of unsettled polysilane (E2).



[0143] The THF solution of example 4 polysilane (E2) was prepared, and rotation spreading of this solution was carried out on the quartz substrate. After air-drying the coating liquid on a substrate at a room temperature for about 1 hour, it heat-treated at 150 degrees C for 1 hour, and the transparent and colorless film was obtained.

[0144] When visible and the ultraviolet absorption spectrum of the obtained film were measured, absorption resulting from the silicon chain of polysilane (E2) was observed near 302nm. moreover, the infrared absorption spectrum of this film — KBr — when measured by law, absorption of the 1020cm<sup>-1</sup> neighborhood was increasing as compared with polysilane (E2), and it was checked that Si-O-Si association had newly arisen. Furthermore, the film became refractory at THF and also hardened membranous quality. These results suggest that the glass bipolar membrane containing a part for the silicic-acid glass similar structured division produced when adjoining polysilane chains constructed a bridge through the oxygen atom originating in the ethoxy radical of a side chain, and a polysilane chain is formed. Thus, even if it uses only polysilane (E2) as a raw material, the glass bipolar membrane containing a polysilane chain can be formed. When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this glass bipolar membrane, the degree of hardness B was shown.

[0145] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\Omega$ -cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places. Furthermore, lightfastness was evaluated by irradiating predetermined time ultraviolet rays on the same conditions as an example 3, and comparing visible and the ultraviolet absorption spectrum before and behind UV irradiation about the obtained glass bipolar membrane. Consequently, the absorption peak reinforcement near 302nm of the film of an example 4 is 70% or more also after the UV irradiation for 30 minutes as compared with it before UV irradiation, and having not photodissociated the polysilane chain so much was checked. On the other hand, for the comparison, rotation spreading of the ethanol solution of polysilane (E2) was carried out on the quartz substrate like the above, it dried, the film (example 4 of a comparison) was formed, and lightfastness was evaluated like the above. Consequently, by the rotation spreading film of the example 4 of a comparison, the absorption near [ resulting from a silicon chain ] 310nm disappeared mostly only by irradiating ultraviolet rays for 5 minutes. Thus, it turned out that lightfastness of glass bipolar membrane of an example 4 is improving greatly as compared with the rotation spreading film of the example 4 of a comparison which consists of unsettled polysilane (E2).

[0146] Similarly, Pori (phenylmethyl silylene) (weight average molecular weight 4000) and Pori (dibutyl silylene) (weight average molecular weight 10000) were used, respectively for the comparison, the rotation spreading film (example of comparison 4' and 4'') was formed like the example 4 of a comparison, and the completely same conditions as the above compared lightfastness. Consequently, the absorption near [ resulting from a silicon chain ] 310nm disappeared mostly only by the rotation spreading film of example of comparison 4' and 4'' irradiating ultraviolet rays for 5 minutes. Thus, even if it compared the glass bipolar membrane of an example 4 with the rotation spreading film which consists of polysilane known conventionally, it turned out that lightfastness is improving greatly.

[0147] Next, after agitating tetra-ethoxy silane 1g, ethanol 1.5g, 2g of water, and the mixed solution of 0.1g of hydrochloric acids at a room temperature for 1.5 hours, 3g [ of water ] and acetonitrile 0.5g was added and agitated. The substrate with which the above-mentioned glass bipolar membrane was formed was immersed in this mixed solution for 10 minutes. Then, the substrate was taken out, the front face of glass bipolar membrane was rinsed lightly, and stoving was carried out for 40 minutes at 100 degrees C. When the pencil scratch test estimated the degree of hardness of the film after this immersion processing, degree-of-hardness 3H were shown. As mentioned above, it turns out that its membranous degree of hardness increased by immersion processing since the degree of hardness of the film before immersion processing was B. This is SiO<sub>2</sub> in the film by immersion processing. A sol permeates, a bridge is constructed over polysilane and mutual, and it is thought that it is because the silicic-acid glass structure in the film was strengthened.

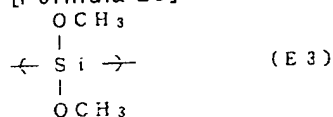
The THF solution of the polysilane (E3) of the weight average molecular weight 8000 which has the repeat unit shown with the example 5 following chemical formula was prepared, and rotation spreading of this solution was carried out on the quartz substrate. After air-drying the coating liquid on a substrate at a room temperature for about 1 hour, carried out stoving for 5 minutes at 160 degrees C, and leave it one whole day and night, it was made to harden at a room temperature further, and the transparent and colorless hardening film (example 5) was obtained. When visible and the ultraviolet absorption spectrum of the obtained hardening film were



measured, absorption resulting from the silicon chain of polysilane was observed by the field of 280 to 310 nm. Moreover, it turned out that silicic-acid glass similar structure is formed from infrared-absorption-spectrum measurement.

[0148]

[Formula 23]



It turned out that degree-of-hardness 2H are shown when a pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimates the degree of hardness of the obtained glass bipolar membrane, and it has a good mechanical strength. Moreover, the lightfastness over UV irradiation was investigated like [ bipolar membrane / which was obtained / glass ] the example 3. Consequently, it was checked that absorption peak reinforcement [ in / at after the UV irradiation for 30 minutes / in the glass bipolar membrane of an example 5 / the field of 280 to 310 nm ] is 80% or more as compared with it before UV irradiation, and has not photodissociated the polysilane chain so much. On the other hand, when lightfastness was similarly evaluated about the rotation spreading film of the polysilane (E3) which omits hardening processing by heating, absorption of a silicon chain disappeared mostly by the UV irradiation for 5 minutes. Thus, it turned out that the glass bipolar membrane obtained by hardening processing has the outstanding lightfastness.

[0149] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places. Moreover, when the polysilane (E3') (weight average molecular weight 42000) which has the same repeat unit as polysilane (E3) instead of polysilane (E3) was used, as compared with the non-hardened thing, lightfastness improved similarly by degree-of-hardness 3H.

[0150] Next, 0.5% of the weight of oxalic acid was added to polysilane (E3) as an acid catalyst, this mixture was dissolved in THF, and rotation spreading of this solution was carried out on the quartz substrate. After air-drying the coating liquid on a substrate at a room temperature for 1 hour, stoving was carried out for 10 minutes at 120 degrees C, it was further left at the room temperature one whole day and night, and the transparent and colorless hardening film (example 5') was obtained. When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of the hardening film of example 5', it was degree-of-hardness 3H. Thus, when polysilane is stiffened using an acid catalyst, rather than the case where only polysilane is stiffened, hardening conditions are quiet and can form the moreover more tough hardening film. Moreover, as a result of measuring visible and an ultraviolet absorption spectrum about the hardening film of example 5', the absorption peak resulting from a silicon chain did not become so weak, but it also turned out that disassembly of the polysilane principal chain which happens as side reaction in the case of a hardening reaction is controlled. This is considered to be for having the operation which the oxalic acid which is an acid catalyst promotes the desorption of the alkoxyl group of a polysilane side chain, or a hydroxyl group, and raises a degree of cross linking, therefore preventing the cleavage of the polysilane chain which is side reaction.

[0151] Subsequently, 20% of the weight of aluminum TORISO propoxide was added to polysilane (E3), this mixture was dissolved in THF, and rotation spreading of this solution was carried out on the quartz substrate. After air-drying the coating liquid on a substrate at a room temperature for 1 hour, it heat-treated for 30 minutes at 120 degrees C, it was further left at the room temperature one whole day and night, and the transparent and colorless hardening film (example 5'') was obtained. When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of the hardening film of example 5'', it was degree-of-hardness 5H. Thus, when polysilane is stiffened using an aluminum alkoxide, rather than the case where only polysilane is stiffened, hardening conditions are quiet and can form the moreover very tough hardening film. Thus, it is thought that it is for forming the frame of alumina resemblance while as for the reason whose membranous surface hardness improved the aluminum alkoxide itself acts as a cross linking agent and it raises a degree of cross linking. Moreover, as a result of measuring visible and an ultraviolet absorption spectrum about the hardening film of example 5'', the absorption peak resulting from a silicon chain did not become so weak, but it also turned out that disassembly of the polysilane principal chain which happens as side reaction in the case of

a hardening reaction is controlled. An aluminum alkoxide is Lewis acid and this is considered to be for having the operation which promotes the desorption of the alkoxyl group of a polysilane side chain, or a hydroxyl group, and raises a degree of cross linking like an acid catalyst like oxalic acid, therefore preventing the cleavage of the polysilane chain which is side reaction.

[0152] In addition, also when titanium tetra-ethoxide or CHINTE truck butoxide was used instead of an aluminum alkoxide, the same result as the case of an aluminum alkoxide was obtained. Moreover, polysilane (E3) and 200% of the weight of perhydro polysilazane were mixed too, and rotation spreading was carried out on the toluene solution, and nothing and a quartz substrate. It heated in air at 120 degrees C for 2 hours, and the transparent and colorless polysilane-silica compound hardening film was obtained. A volume resistivity is  $3 \times 10^6$ . It was more than  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0153] 25.2g [ of metallic sodium ] and toluene 160ml and heptane 35ml were put into the three-lot flask of 61l. of examples, and it equipped with reflux tubing and a dropping funnel, and held at 60 degrees C in the argon ambient atmosphere. After being dropped at it, having toluene covered [ JITASHARI butoxy dichlorosilane 117g / 30ml ] it over this mixture for 1 hour, it agitated at 60 degrees C for 3 hours. Next, trimethylsilyl chloride 5ml was dropped and it agitated for 30 more minutes. Furthermore, 2l. toluene was added and agitated. Then, pressure filtration was carried out using the glass filter. By distilling a solvent out of the obtained filtrate, it considered as about 100ml volume. It poured in agitating this in a 2l. methanol, and the polymer was reprecipitated. After continuing and filtering precipitate, the vacuum drying was carried out and the polysilane (E4) which has the repeating unit shown with the following chemical formula was obtained (yield of 1.1g. average molecular weight 2700).

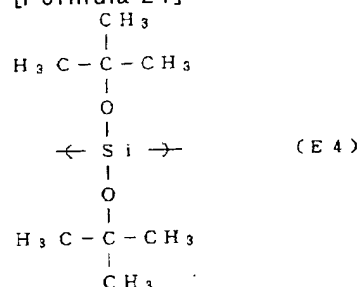
[0154] The result of IR of the obtained polysilane and an NMR spectrum is shown below.

[0155] IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 815(m), 1022 (m), 1045 (s), 1100 (m), 1185 (s), 1363 (m), 2975 (m).

[0156]  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz and  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 1.27 (s).

[0157]

[Formula 24]



Rotation spreading of the toluene solution of this polysilane (E4) was carried out on the quartz substrate, and the film was formed. This film was enclosed into the desiccator with the 6-N hydrochloric-acid water solution put into the open container, was left for two days at the room temperature, and was exposed to the hydrochloric-acid steam. Furthermore, the film was heated at 150 degrees C still under the hydrochloric-acid steamy ambient atmosphere for 4 hours.

[0158] When the infrared absorption spectrum of this film (example 6) was measured, increase of absorption of the  $1020\text{cm}^{-1}$  neighborhood as well as an example 4 was observed, and it was checked that Si-O-Si association had newly arisen. On the other hand, the absorption resulting from t-butyl disappeared. The conversion of the alkoxyl group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG at this time was about 40%. Moreover, when the pencil scratch test (JIS K5400 conformity) estimated, degree-of-hardness 6H were shown, and hardening of membraneous quality was accepted. From these things, under acid-catalyst existence, t-butyl of polysilane (E4) decomposes by having heated, the produced silanol group condenses mutually and it is thought that the same silicic-acid glass similar structure as an example 4 generated.

[0159] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the

functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places. The lightfastness over UV irradiation was evaluated like [ film / which was continued and obtained ] the example 3. Consequently, it was checked that the absorption peak reinforcement near [ where the film of an example 6 originates in the silicon chain of polysilane (E4) also after the UV irradiation for 30 minutes ] 315nm is 85% as compared with it before UV irradiation, and has not photodissociated the polysilane chain so much. On the other hand, for the comparison, like the above, the toluene solution of polysilane (E4) was prepared, rotation spreading was carried out, it dried and the film (example 6 of a comparison) was formed on the quartz substrate. About this film, the lightfastness over UV irradiation was evaluated like the above. Consequently, by the film of the example 6 of a comparison, the absorption which originates in a silicon chain by the exposure of ultraviolet rays disappeared mostly. As mentioned above, it turned out that lightfastness of film of the example 6 acquired by the condensation reaction of polysilane (E4) improves greatly as compared with the film of the example 6 of a comparison which consists of unsettled polysilane (E4).

[0160] 25.2g [ of metallic sodium ] and toluene 160ml and heptane 35ml were put into the three-lit flask of 71l. of examples, and it equipped with reflux tubing and a dropping funnel, and held at 60 degrees C in the argon ambient atmosphere. After tertiary butoxy methyl dichlorosilane 80g was dropped at it, having covered 30ml of toluene solutions over this mixture for 1 hour, it agitated for three days at 60 degrees C. Next, trimethylsilyl chloride 5ml was dropped and it agitated for 30 more minutes. Furthermore, 2l. toluene was added and agitated. Then, pressure filtration was carried out using the glass filter. By distilling a solvent out of the obtained filtrate, it considered as about 100ml volume. It poured in agitating this in a 2l. methanol, and the polymer was reprecipitated. After continuing and filtering precipitate, the vacuum drying was carried out and the polysilane (E5) which has the repeat unit shown with the following chemical formula was obtained (yield of 5.2g, average molecular weight 3000).

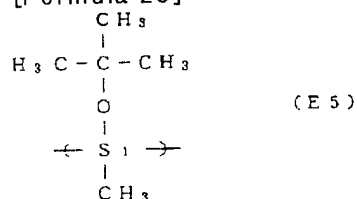
[0161] The result of IR of the obtained polysilane and an NMR spectrum is shown below.

[0162] IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 810(m), 1010 (s), 1030 (s), 1185 (s), 1234 (s), 1360 (s), 2965 (s).

[0163]  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz and  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 0.5–0.8, 0.8–1.5.

[0164]

[Formula 25]



When the film was formed on the quartz substrate by the same approach as an example 6 and hardening processing was carried out using the obtained polysilane (E5), the transparent and colorless hardening film was obtained. It turned out that this hardening film is glass composite material. The surface hardness of the obtained film had degree-of-hardness 4H and sufficient film degree of hardness by the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity).

[0165] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places. Moreover, when the radiationproofing test to ultraviolet rays was performed, the absorption peak reinforcement to which this film originates in the silicon chain of polysilane (E5) also after the UV irradiation for 30 minutes was 73% as compared with it before UV irradiation. When the lightfastness over UV irradiation was evaluated like [ film / which consists of polysilane (E5) unsettled for a comparison on the other hand / rotation spreading ] the above, the absorption which originates in a silicon chain by the exposure of ultraviolet rays disappeared mostly. Thus, the hardening film obtained by the condensation reaction of polysilane (E5) was excellent in lightfastness.

[0166] Having put 10ml of Pori (phenylmethyl silylene) 0.71g methylene chloride solutions into the 200ml eggplant flask in the example 8 argon gas ambient atmosphere, and agitating this, 0.47ml of trifluoromethanesulfonic acid was added, and it agitated at the room temperature for 2.5 hours. The solvent was distilled

off, after adding the mixed solution (tertiarybutyl alcoholic 3.5ml and triethylamine 2ml) to this solution and agitating at a room temperature for 1.5 hours. The ether extracted the residue after solvent distilling off. The extract was washed with water, and anhydrous sodium sulfate was added and it dried. Then, the vacuum drying of the solvent was distilled off and carried out, and the polysilane (E6) which has the repeat unit shown with the following chemical formula was obtained (the yield of 0.58g, weight average molecular weight 2400, 79% of rates of installation of a tertiary butoxy radical).

[0167] The result of IR of the obtained polysilane and an NMR spectrum is shown below.

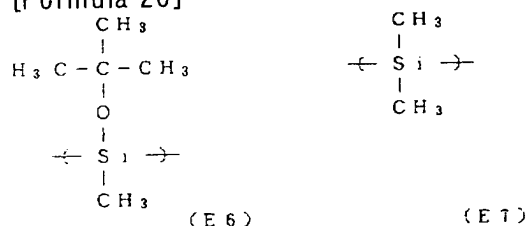
[0168] IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 630(w), 690 (m), 750 (s), 1010 (s), 1030 (s), 1180 (s), 1240 (s), 1360 (m), 1380 (w), 2960 (s).

[0169]  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz and  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 0.5–0.8, 0.8–1.4, 7.0–7.7.

[0170] Moreover, the polysilane (E7) which has the repeat unit which methyl alcohol 1.5ml was used instead of tertiarybutyl alcohol, and also is shown with the following chemical formula like the above was obtained (the yield of 0.41g, weight average molecular weight 2800, 80% of rates of installation of a methoxy group).

[0171]

[Formula 26]



About these polysilane, the structural change under the following conditions was evaluated from observation of an infrared absorption spectrum. Polysilane (E7) changed to the shape of rubber in the room temperature in one day after the shape of oil. This phenomenon is because vitrification took place by the bridge formation condensation reaction. On the other hand, vitrification did not advance, also after leaving polysilane (E6) for one month in a room temperature. Moreover, when 10% of the weight of oxalic acid was added to polysilane (E6) and it heated at 120 degrees C for 3 hours, vitrification advanced and glass bipolar membrane was formed. These results showed hardening promptly, when the polysilane (E6) which has a tertiary butoxy radical is excellent in stability as compared with the polysilane (E7) which has a methoxy group (pot life is long) and also made the acid catalyst once act.

[0172] The polysilane copolymer (E8) which has two repeat units into which the tertiary butoxy radical was introduced by the same approach as an example 8 as shown in the following chemical formula was obtained except having used the copolymer of 1:1 of Pori (diphenyl silylene) and Pori (phenylmethyl silylene) as polysilane of an example 9 start raw material (the yield of 0.43g, weight average molecular weight 2200, 83% of rates of installation of a tertiary butoxy radical).

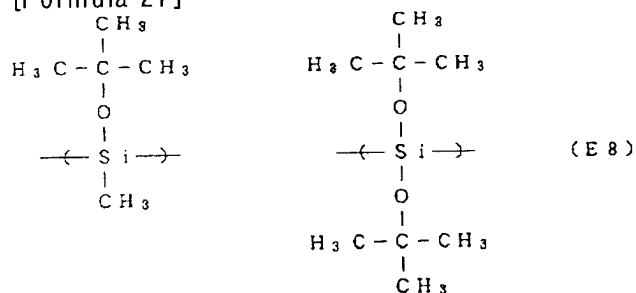
[0173] The result of IR of the obtained polysilane and an NMR spectrum is shown below.

[0174] IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 635(w), 690 (m), 745 (s), 1010 (s), 1030 (s), 1180 (s), 1240 (s), 1355 (m), 1380 (w), 2960 (s).

[0175]  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz and  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 0.5–0.8, 0.8–1.4, 7.0–7.7.

[0176]

[Formula 27]



When the film was formed on the quartz substrate by the same approach as an example 6 and hardening processing was carried out using the obtained polysilane (E8), transparent and colorless glass bipolar membrane

was obtained. The surface hardness of the obtained film was 3H by the pencil degree of hardness.

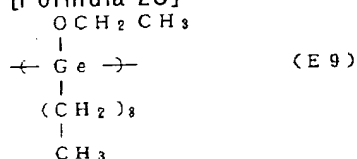
[0177] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places. When lightfastness was investigated on the same conditions as an example 6, the absorption peak reinforcement resulting from the silicon chain of polysilane (E8) was 87% also after the UV irradiation for 30 minutes as compared with it before UV irradiation.

[0178] Except having used the poly germane (E9) of molecular weight 2100 who has the repeat unit shown with the following chemical formula instead of example 10 polysilane, by the same approach as an example 4, the hardening reaction by heating was performed and the glass bipolar membrane containing the poly germane chain was produced. To THF used as a solvent, this film became insoluble and was hardened. The surface hardness is 1H by the pencil degree of hardness, and was excellent as compared with the conventional poly germane.

[0179] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from germanium microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places. Moreover, when lightfastness was evaluated like the example 6, as compared with the unsettled poly germane (E9), time amount until a comparable photolysis arises is twice [ about ], and the glass bipolar membrane obtained by the poly germane's (E9) hardening was excellent in lightfastness.

[0180]

[Formula 28]

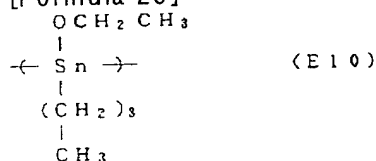


Except having used the poly stannane (E10) of molecular weight 2000 which has the repeat unit shown with the following chemical formula instead of example 11 polysilane, by the same approach as an example 4, the hardening reaction by heating was performed and the glass bipolar membrane containing the poly stannane chain was produced. To THF used as a solvent, this film became insoluble and was hardened. The appearance was transparency homogeneity. The surface hardness is 1H by the pencil degree of hardness, and was excellent as compared with the conventional poly stannane.

[0181] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Sn microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0182]

[Formula 29]



instead of [ of example 12 Pori (phenylmethyl silylene) ] — URUTSU — the Pori (silane-germane) copolymer (E11) which has two repeat units into which the tertiary butoxy radical was introduced by the same approach as an example 8 as shown in the following chemical formula was obtained except having used 1:1 copolymers of the phenylmethyl dichlorosilane and the dibutyl dichloro germane who compounded by law (weight average molecular weight 2000, 62% of rates of installation of a tertiary butoxy radical).

[0183] The result of IR of the obtained Pori (silane-germane) copolymer and an NMR spectrum is shown below.

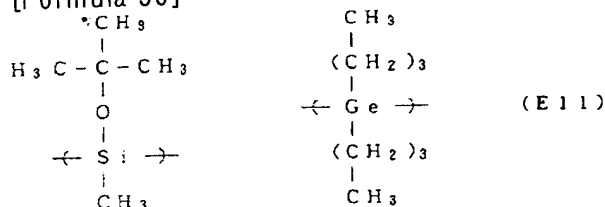
[0184] IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 680(m), 700 (m), 734 (w), 840 (w), 1000 (s), 1080 (s), 1180 (m), 1245 (m), 1355 (w), 1460

(m), 2850 (s), 2920 (s), 2950 (m).

[0185]  $^1\text{H-NMR}$  (270MHz and  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ 0.5–0.8, 0.5–1.0, 1.0–1.6, 7.0–7.7.

[0186]

[Formula 30]



the place which added 10% of the weight of oxalic acid to polysilane (E6), and was heated at 120 degrees C like the example 8 for 3 hours — vitrification — going on — transparence — uniform glass bipolar membrane was formed. The surface hardness of this glass bipolar membrane was 1H by the pencil degree of hardness.

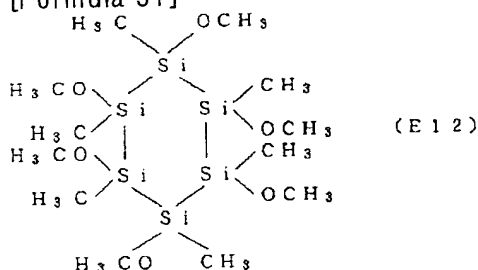
[0187] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si and germanium microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0188] After applying the tetrahydrofuran solution of the annular polysilane shown with the example 13 following chemical formula (E12) on a glass substrate, it dried at the room temperature. Then, it heated for 10 minutes at 160 degrees C, and the transparent and colorless annular polysilane bridge formation film was obtained. The surface hardness of this film was 1H by the pencil degree of hardness.

[0189] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0190]

[Formula 31]

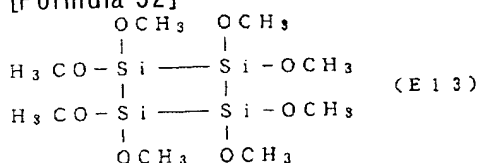


After applying the tetrahydrofuran solution of the annular polysilane shown with the example 14 following chemical formula (E13) on a glass substrate, it dried at the room temperature. Then, it heated for 10 minutes at 160 degrees C, and the transparent and colorless annular polysilane bridge formation film was obtained. The surface hardness of this film was 5H by the pencil degree of hardness.

[0191] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0192]

[Formula 32]



Metal-lithium 8g and diethylether 150ml were put into the three-lot flask of 151l. of examples, and it equipped with reflux tubing and a dropping funnel, and held at 30 degrees C in the argon ambient atmosphere. After being dropped at it, having diethylether covered [ JITASARI butoxy dichlorosilane 110g /30ml ] it over this mixture for 1 hour, it agitated at 30 degrees C. Then, pressure filtration was carried out using the glass filter. The solvent was distilled out of the obtained filtrate. The annular polysilane (E14) which refines the residue after solvent distilling off with a liquid column chromatography, and is shown with the following chemical formula was obtained (yield of 0.5g).

[0193] The result of IR of the obtained polysilane and an NMR spectrum is shown below.

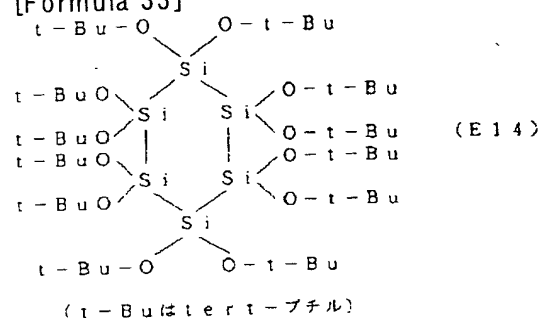
[0194] IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 700(m), 800 (s), 1040 (s), 1185 (m), 1240 (w), 1255 (s), 1360 (s), 1385 (w), 1460 (m), 2850 (m), 2925 (s), 2975 (s).

[0195]  $^1\text{H}$ -NMR (270MHz, acetone):  $\delta=1.14$ .

[0196]  $^{13}\text{C}$ -NMR (270MHz and  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=32$ .

[0197]

[Formula 33]



The toluene solution which dissolved this polysilane (E14) and 0.1% of the weight of p-toluenesulfonic acid was heated for 30 minutes at 120 degrees C after applying on a glass substrate, and the transparent and colorless annular polysilane bridge formation film was obtained. The surface hardness of this film was 2H by the pencil degree of hardness.

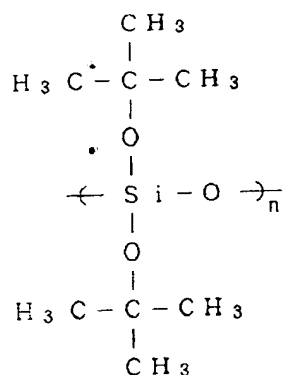
[0198] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

The same heat-treatment as an example 15 was performed after applying the toluene solution which dissolved the annular polysilane (E14) 50 weight section used in the example 16 example 15, the Pori (JITASARI butoxy siloxane) 50 weight section of the weight average molecular weight 12000 shown with the following chemical formula, and the p-toluenesulfonic-acid 0.001 weight section on a glass substrate, and the transparent and colorless polysilane bridge formation film was obtained. The surface hardness of this film was 3H by the pencil degree of hardness.

[0199] Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0200]

[Formula 34]



After carrying out rotation spreading of the THF solution of the polysilane (E7, weight average molecular weight 4000) which has a methoxy group and a methyl group as a substituent shown in example 17 example 8 on a quartz substrate, the vacuum drying was carried out at the room temperature, and the film with a thickness of 0.8 micrometers was formed. The mask of a predetermined configuration was piled up on this film, and it exposed by irradiating ultraviolet rays on condition that 0.24 J/cm<sup>2</sup> from the low pressure mercury lamp through this mask. Thus, the polysilane of the exposure section was made to photooxidize and the metallic oxide was made to generate. Then, the patterning film (example 17) was formed by carrying out hot air drying of this film for 30 minutes at 160 degrees C, and making crosslinking reaction cause. When the refractive index was measured about the obtained patterning film, in the exposure section, it was 1.58 in 1.41 and the unexposed section. Thus, the part where refractive indexes differ in one film was able to be made.

[0201] The various measurement results about the unexposed section were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is 3x10<sup>6</sup>. It was below omega-cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less.

According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0202] On the other hand, for the comparison, after carrying out rotation spreading of the toluene solution of Pori (phenyl hexyl silylene) of weight average molecular weight 200000 on a quartz substrate, the vacuum drying was heated and carried out to 80 degrees C, and the film with a thickness of 0.8 micrometers was formed. The patterning film (example 17 of a comparison) was formed by exposing completely like the above to this film.

[0203] Next, lightfastness was evaluated as it was the following about the patterning film of an example 17 and the example 17 of a comparison. Each patterning film and the fluorescent screen which applied the fluorescent material were piled up, and the low pressure mercury lamp of 10W has been arranged as a source of ultraviolet rays in the location distant from the patterning film 10cm. Ultraviolet rays were irradiated from the low pressure mercury lamp at the patterning film, and visible luminescence from a fluorescent screen was observed. In this case, if polysilane remains in the unexposed section of the patterning film, in the exposure section, ultraviolet rays will penetrate to ultraviolet rays being absorbed. Therefore, the luminescence pattern from the fluorescent screen corresponding to the pattern of the patterning film can be checked visually. However, unless the polysilane of the unexposed section will receive damage by UV irradiation and will fully absorb ultraviolet rays, the luminescence pattern from a fluorescent screen is no longer accepted.

[0204] It became impossible to check a luminescence pattern after [of an exposure] 4 minutes about the patterning film of the example 17 of a comparison to having checked the luminescence pattern also after [of an exposure] 5 hours about the patterning film of an example 17 as a result of this trial. This showed that the patterning film of an example 17 had the lightfastness which was very excellent compared with the thing of the example 17 of a comparison.

[0205] Moreover, surface hardness is 2B in 2H and the example 17 of a comparison in an example 17, and the direction of an example 17 was excellent also in respect of the degree of hardness.

[0206] The patterning film of polysilane (E7) was formed like the example 17 except having set the heating conditions after example 18 exposure as for 80 degrees C and 10 minutes. Moreover, 0.1ml of hydrochloric acids is added to tetra-ethoxy silane 30g, ethanol 60g, and 12ml of water solutions, and it agitates at a room temperature for 3 hours, and is SiO<sub>2</sub>. The sol was prepared. This SiO<sub>2</sub> The above-mentioned patterning film was immersed in the sol for 10 minutes at the room temperature. Then, after it took out the patterning film and pure water washed lightly, hot blast stoving was carried out for 20 minutes at 120 degrees C. When that



luminescence pattern was observed about this patterning film using the fluorescent screen like the example 17, the luminescence pattern has been checked also after [ of an exposure ] 5 hours. Moreover, when the surface hardness of this patterning film is measured, it is 6H by the pencil degree of hardness, and it is SiO<sub>2</sub>. Surface hardness improved compared with the thing of an example 17 into which the sol is not infiltrated.

[0207] The various measurement results about the unexposed section were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0208] Like example 19 example 17, after carrying out rotation spreading of the THF solution of polysilane (E7) on a quartz substrate, the vacuum drying was carried out at the room temperature, and the polysilane film with a thickness of 1.5 micrometers was formed. The mask which has the configuration of predetermined optical waveguide on this film is piled up, it lets this mask pass, and they are 0.24 J/cm<sup>2</sup> from a low pressure mercury lamp. It exposed by irradiating ultraviolet rays on conditions. Then, the patterning film was formed by carrying out hot air drying of this film for 30 minutes at 160 degrees C, and making crosslinking reaction cause in the unexposed section. When the refractive index was measured about the obtained patterning film, in the exposure section, it was 1.58 in 1.41 and the unexposed section. When the performance test as optical waveguide was performed about this patterning film using the dye laser (wavelength: 560nm) excited by the 2nd higher harmonic of a Nd<sup>3+</sup>:YAG laser as the light source, it operated good.

[0209] The various measurement results about the unexposed section were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0210] Polysilane (E1) 70mg of molecular weight 420000 and tetra-ethoxy silane (TEOS) 70mg were dissolved in ethanol 2.5ml like example 20 example 1. Agitating this solution at a room temperature, the mixed solution (0.5ml of aqueous ammonia and ethanol 5ml) was added 28% and it agitated at the room temperature for 12 hours. Next, the solvent was removed and condensed and coating liquid was prepared until all volume was set to about 1ml. Then, rotation spreading of this coating liquid was carried out on the quartz substrate. Patterning was carried out, after air-drying the coating liquid on a substrate at the room temperature for about 1 hour and forming the film. When that luminescence pattern was observed about this patterning film using the fluorescent screen like the example 17, the luminescence pattern has been checked also after [ of an exposure ] 5 hours.

[0211] The various measurement results about the unexposed section were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was over  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0212] As shown in example 21 drawing 8, the golden electrode 81 was formed all over the glass substrate. Next, the THF solution of the polysilane (E7) which has a methoxy group and a methyl group as a substituent was prepared, this solution was applied on the golden electrode 81, and the film (not shown) was formed. Subsequently, they are a low pressure mercury lamp to 5 J/cm<sup>2</sup> to the area A of drawing 8. Ultraviolet rays were irradiated on conditions and the film of this field was exposed. Furthermore, it heated for 700 seconds at 120 degrees C, and the film was made to gel. Then, vacuum deposition of the golden electrodes 82 and 82 was carried out to the exposure section (area A) and the unexposed section, respectively. When the electrical potential difference of 20V was impressed between the up-and-down golden electrode 81–golden electrodes 82 and resistivity was measured about this sample, at the unexposed section, it is  $1 \times 10^5$ . In  $\omega$ -cm and the exposure section, it was  $1 \times 10^{10}$  ohm-cm.

[0213] The various measurement results about the unexposed section were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0214] In order to connect wiring of example 22 printed circuit board, the example which used glass composite material is explained with reference to drawing 9 and drawing 10 (a) – (d). First, the copper electrode 92 was

formed on the printed circuit board 91 (drawing 9 and drawing 10 (a)). Next, the THF solution of polysilane (E7) was prepared, this solution was applied all over the printed circuit board 91, and the film 93 was formed (drawing 10 (b)). Subsequently, the mask 94 which has a predetermined pattern on the film 93 has been arranged, and ultraviolet rays were irradiated from the light source 95 for exposure to fields other than the field of a copper electrode 92 through the mask 94 (drawing 10 (c)). Furthermore, alignment of the lead 96 was carried out to the copper electrode 92, and the electronic parts 97 with which the lead 96 was formed on the film 93 were made to stick by pressure. Then, it heated for 700 seconds at 120 degrees C, and the film 93 was made to gel. Consequently, in the unexposed section, low resistance film 93' and the exposure section become high resistance film 93." On the other hand, between lead 96 and copper electrodes 92 and between the electronic parts 97 of other fields and printed circuit boards 91 were mutually connected by low resistance film 93' and high resistance film 93."

[0215] It was 3ohms when resistance of low resistance film 93' between a copper electrode 92 and the lead 96 of electronic parts 97 (4mm of electric plane-of-composition products 2) was measured about the obtained printed-circuit board. moreover, the place which stripped electronic parts 97 from the printed circuit board — adhesive strength — 1kg pile/cm2 it was .

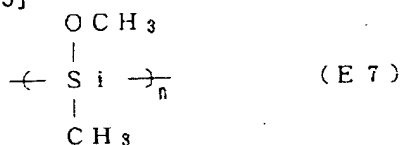
[0216] The various measurement results about the unexposed section were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\Omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0217] Example 23 (EL element)

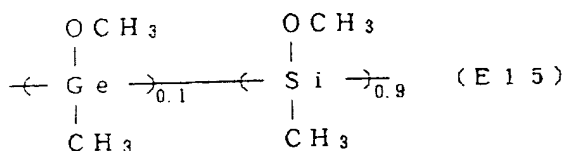
In this example, the light emitting device shown in drawing 1 was produced as polysilane using the polysilane (E7, re-\*\*) which has a methoxy group and a methyl group, the polysilane (E15) shown with the following chemical formula, or Pori (phenylmethyl silylene) (X, example of a comparison).

[0218]

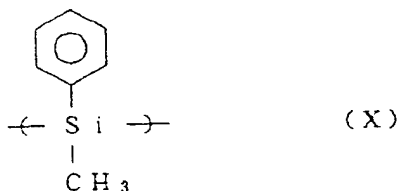
[Formula 35]



(分子量 2800)



(分子量 2500)



(分子量 4000)

: (Example 23-1) What formed the ITO electrode as a hole impregnation electrode 12 on the glass substrate 11 was put in into the isopropyl alcohol which boiled, and ultrasonic cleaning was performed for 1 minute. Next, the

THF solution of polysilane (E7) was applied to the thickness of 100nm on this glass substrate /ITO electrode, heated for 500 seconds at 120 degrees C, polysilane (E7) was made to gel, and glass bipolar membrane was formed in the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind. This glass bipolar membrane functions also as a hole transportation layer and an electronic transportation layer while functioning as a luminous layer 13. On this glass bipolar membrane, the Mg-aluminum alloy of Mg/aluminum=10:1 was vapor-deposited in thickness of 700nm by the atomic ratio, and the electron injection electrode 14 was formed. Thus, electroluminescence devices (EL element) were produced.

[0219] in addition — the glass bipolar membrane which constitutes a luminous layer 13 — KBr — when the infrared absorption spectrum was measured by law, the absorption which originates in Si-O-Si association  $1000-1100\text{cm}^{-1}$  was observed. About this glass bipolar membrane, it was clear from the conversion of the alkoxyl group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, when the presentation ratio of this glass bipolar membrane was measured according to the secondary ion mass spectrometry, it was checked that C atom is contained 5% by the atomic composition ratio. When all of four more joint hands carried out the quantum of the Si atom which forms Si-Si association by XPS, it turned out that such an Si atomic composition ratio is 0.1% or less.

[0220] : (Example 23-2 to 23-5) The EL element was produced like the example 23-1 except having changed the formation process of a luminous layer as follows. That is, after making polysilane (E7) gel by heat-treatment for 500 seconds at 120 degrees C and forming glass bipolar membrane at the time of luminous layer formation, they are a low pressure mercury lamp to 10, 50,250, or 2500 mJ/cm<sup>2</sup> further. Ultraviolet rays were irradiated with light exposure.

[0221] : (Example 23-6) Instead of polysilane (E7), the EL element was produced like the example 23-1 except having used polysilane (E15).

[0222] : (Example 23-7 to 23-9) The EL element was produced like the example 23-6 except having changed the formation process of a luminous layer as follows. That is, polysilane (E7) was made to gel, having set the heating temperature at the time of luminous layer formation as 160 degrees C, and having used heating time as 30,300 or 3000 seconds, and glass bipolar membrane was formed.

[0223] : (Example 23 of a comparison) Instead of polysilane (E7), the EL element was produced like the example 23-1 except having used Pori (phenylmethyl silylene) (X). About each EL element produced as mentioned above, direct current voltage was impressed so that an ITO electrode might be set to +10V, and EL property was evaluated. Specifically, the brightness of emission center energy (it corresponds to luminescence wavelength), the first stage, and 100 hours after was measured. The processing conditions and EL property of each example are collectively shown in the following table 1.

[0224] The result of Table 1 is considered. First, when its attention is paid to an example 23-1 to 23-5, between ultraviolet-rays light exposure and emission center energy, it turns out that there is the following relation. That is, emission center energy decreases at first with the increment in light exposure (an example 23-2, 23-3), and increases after that (example 23-4), and EL luminescence is no longer observed after that (example 23-5). this phenomenon — being related — light exposure — 50 mJ/cm<sup>2</sup> up to — if it becomes, in connection with a degree of cross linking becoming high, the conjugative effect between a polysilane chain and an oxygen atom will spread, emission center energy will be reduced, but if light exposure increases further, effect contrary to the above can be interpreted as having arisen by advance of disassembly of a polysilane chain. Moreover, the comparison with an example 23-6 and an example 23-1 shows that emission center energy falls in the copolymer of polysilane and the poly germane. Furthermore, it turns out that emission center energy will increase from the comparison of an example 23-7 to 23-9 if the heating time at the time of the bridge formation in 160 degrees C becomes long. At 160 degrees C, this is considered to be for disassembly of a polysilane chain to advance as heating time becomes long.

[0225]

[Table 1]

	ポリマー	加熱温度 ℃	加熱時間 秒	紫外線露光量 mJ/cm <sup>2</sup>	発光中心 エネルギー eV	発光輝度 cd/m <sup>2</sup>	
						初期	100時間後
実施例23-1	E7	120	500	0	3.0	50	45
実施例23-2	E7	120	500	10	2.4	50	45
実施例23-3	E7	120	500	50	1.65	49	44
実施例23-4	E7	120	500	250	2.0	30	25
実施例23-5	E7	120	500	2500	発光なし	-	-
実施例23-6	E15	120	500	0	2.5	40	32
実施例23-7	E7	160	30	0	1.65	43	37
実施例23-8	E7	160	300	0	2.5	39	33
実施例23-9	E7	160	3000	0	2.8	35	30
比較例23	X	120	500	0	発光なし	-	-

#### Example 24 (EL element)

As shown in drawing 11 (a), after forming an ITO electrode as a hole impregnation electrode 12 on a glass substrate 11, patterning was carried out to the two shape of an parallel stripe. This glass substrate /ITO electrode were put in into the isopropyl alcohol which boiled, and ultrasonic cleaning was performed for 1 minute. Next, the THF solution of polysilane (E7) was applied to the thickness of 100nm on this glass substrate /ITO electrode. It continues, as shown in drawing 11 (b), it lets the mask of a predetermined configuration pass from a low pressure mercury lamp to the field of [ B, C and D ] the four corners of the polysilane film, and it is 10, 50, or 2500 mJ/cm<sup>2</sup>, respectively. Ultraviolet rays were irradiated with light exposure (ultraviolet rays are not irradiated at the part equivalent to area A). Then, heated for 500 seconds at 120 degrees C, polysilane (E7) was made to gel, and the glass bipolar membrane used as a luminous layer 13 was formed. Furthermore, as shown in drawing 11 (c), the Mg-aluminum alloy was vapor-deposited in thickness of 700nm by the atomic ratio on glass bipolar membrane. Patterning of this was carried out to the two shape of an parallel stripe which intersects perpendicularly with the above-mentioned ITO electrode and a pattern, and the electron injection electrode 14 was formed. Thus, the EL element was produced.

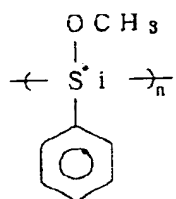
[0226] The direct current voltage of 10V was impressed to each field of A-D of this EL element, and EL property was investigated. Consequently, by area A, red luminescence was observed in blue luminescence and area B in green luminescence and a C region, and luminescence was not observed in D region. Therefore, luminescence in each field of A-C is controllable independently simultaneous by choosing each electrode suitably.

#### [0227] Example 25 (EL element)

Alq3 shown with the following chemical formula in this example if needed, using the polysilane (E16) shown with the following chemical formula as polysilane, the poly germane (E16'), the poly stannane (E16''), polysilane (E7, re-\*\*), the poly germane (E7'), or the poly stannane (E7'') It used and the light emitting device shown in drawing 1 or drawing 2 was produced.

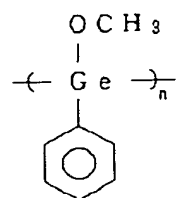
[0228]

[Formula 36]



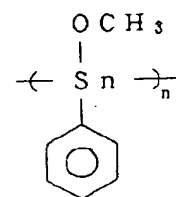
(E 1 6)

(分子量 1 2 0 0 0)



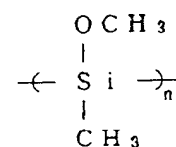
(E 1 6')

(分子量 2 0 0 0)



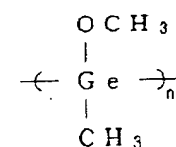
(E 1 6')

(分子量 2 0 0 0)



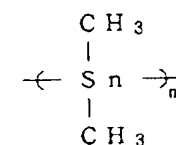
(E 7)

(分子量 2 8 0 0)



(E 7')

(分子量 1 0 0 0 0)

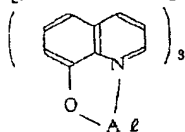


(E 7')

(分子量 2 0 0 0)

[0229]

[Formula 37]



: (Example 25-1) What formed the ITO electrode as a hole impregnation electrode 12 on the glass substrate 11 was put in into the isopropyl alcohol which boiled, and ultrasonic cleaning was performed for 1 minute. Next, the THF solution of polysilane (E16) was applied to the thickness of 100nm on this glass substrate /ITO electrode, heated for 10 minutes at 160 degrees C, polysilane (E16) was made to gel, and glass bipolar membrane was formed in the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind. This glass bipolar membrane functions also as a hole transportation layer and an electronic transportation layer while functioning as a luminous layer 13. On this glass bipolar membrane, the Mg-aluminum alloy of Mg/aluminum=10:1 was vapor-deposited in thickness of 700nm by the atomic ratio, and the electron injection electrode 14 was formed. Thus, the EL element shown in drawing 1 was produced.

[0230] In addition, it was clear from the conversion of the alkoxyl group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places about the glass bipolar membrane obtained here. Moreover, when all of four joint hands carried out the quantum of the Si atom which forms Si-Si association by XPS, it turned out that such an Si atomic composition ratio is 0.2% or less.

[0231] : (Example 25-2 to 25-6) Instead of polysilane (E16), the EL element shown in drawing 1 like an example 25-1 was produced except having used the poly germane (E16'), the poly stannane (E16''), polysilane (E7), the poly germane (E7'), and the poly stannane (E7''), respectively.

[0232] : (Example 25-7) What formed the ITO electrode as a hole impregnation electrode 22 on the glass substrate 21 was put in into the isopropyl alcohol which boiled, and ultrasonic cleaning was performed for 1 minute. Next, the THF solution of polysilane (E16) was applied to the thickness of 100nm on this glass substrate /ITO electrode, heated for 10 minutes at 160 degrees C, polysilane (E16) was made to gel, and glass bipolar membrane was formed in the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind. This glass bipolar membrane functions as a hole transportation layer 23. It is Alq3 on this glass bipolar membrane. Vacuum deposition was carried out to the thickness of 50nm at the membrane formation rate of 0.1 nm/sec under the vacuum of  $7 \times 10^{-7}$  torr. This Alq3 A layer functions also as an electronic transportation layer while functioning as a luminous layer 24. Furthermore, this Alq3 On the layer, the Mg-aluminum alloy of Mg/aluminum=10:1 was vapor-deposited in thickness of 700nm by the atomic ratio, and the electron injection electrode 25 was formed. Thus, the EL element shown in drawing 2 was produced.

[0233] In addition, it was clear from the conversion of the alkoxyl group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places about the glass bipolar membrane obtained here.

[0234] : (Example 25-8 to 25-12) Instead of polysilane (E16), the EL element shown in drawing 2 like an example 25-7 was produced except having used the poly germane (E16'), the poly stannane (E16''), polysilane (E7), the poly germane (E7'), and the poly stannane (E7''), respectively.

[0235] : (Example 25-13) What formed the ITO electrode as a hole impregnation electrode 12 on the glass substrate 11 was put in into the isopropyl alcohol which boiled, and ultrasonic cleaning was performed for 1 minute. Next, apply to the thickness of 100nm the solution which consists of Alq3 0.7wt% and dibutyl ether 98.3wt% polysilane (E16) 1wt% on this glass substrate /ITO electrode, and heat for 10 minutes at 160 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind, polysilane (E16) is made to gel, and it is Alq3. The glass bipolar membrane to contain was formed. This Alq3 Mixed glass bipolar membrane functions also as a hole transportation layer and an electronic transportation layer while functioning as a luminous layer 13. On this glass bipolar membrane, the Mg-aluminum alloy of Mg/aluminum=10:1 was vapor-deposited in thickness of 700nm by the atomic ratio, and the electron injection electrode 14 was formed. Thus, the EL element shown in drawing 1 was produced.

[0236] : (Example 25-14 to 25-18) Instead of polysilane (E16), the EL element shown in drawing 1 like an example 25-13 was produced except having used the poly germane (E16'), the poly stannane (E16''), polysilane (E7), the poly germane (E7'), and the poly stannane (E7''), respectively.

[0237] About each EL element produced as mentioned above, direct current voltage was impressed so that an ITO electrode might be set to +10V, and EL property was evaluated. Specifically, the brightness of the first stage and 100 hours after was measured. The configuration and EL property of each example are collectively shown in the following table 2.

[0238] It is Alq3 in Table 2 to polysilane. In the EL element of the example 25-7 to 25-18 used together, it turns out that brightness is improving. Moreover, Alq3 It turns out that the EL element of an example 25-13 to 25-18 which has mixed glass bipolar membrane is very excellent in endurance.

[0239]

[Table 2]

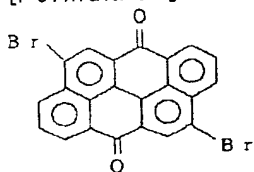
	ポリマー	Alq <sub>3</sub>	発光輝度 cd/m <sup>2</sup>	
			初期	100時間後
実施例25-1	E16	-	50	40
実施例25-2	E16'	-	45	41
実施例25-3	E16"	-	40	37
実施例25-4	E7	-	40	35
実施例25-5	E7'	-	36	31
実施例25-6	E7"	-	30	26
実施例25-7	E16	積層	180	160
実施例25-8	E16'	積層	170	150
実施例25-9	E16"	積層	150	120
実施例25-10	E7	積層	160	120
実施例25-11	E7'	積層	130	100
実施例25-12	E7"	積層	100	80
実施例25-13	E16	混合	150	148
実施例25-14	E16'	混合	140	136
実施例25-15	E16"	混合	120	110
実施例25-16	E7	混合	120	115
実施例25-17	E7'	混合	110	107
実施例25-18	E7"	混合	100	90

#### Example 26 (electrophotography photo conductor)

The polysilane used in the example 25 as polysilane in this example (E16), The poly germane (E16'), the poly stannane (E16''), polysilane (E7), The electrophotography photo conductor shown in drawing 3 or drawing 4 was produced using the dibromo anthanthrone (DBAA) shown with a zinc phthalocyanine (ZnPc) or the following chemical formula as charge generating matter using the poly germane (E7') or the poly stannane (E7'').

[0240]

[Formula 38]



: (Example 26-1) The aluminum substrate 31 was prepared. Moreover, the zinc phthalocyanine (ZnPc) 10 weight section as charge generating matter, the polyvinyl-butylal 5 weight section, and the methyl-ethyl-ketone 85 weight section were mixed, and the constituent which is made to fully distribute by the sand mill and is used for a charge generating layer was prepared. After applying this constituent by the bar coating machine on the above-mentioned aluminum substrate 31, it heated and dried and the charge generating layer 32 of 0.3 micrometers of thickness was formed. Moreover, the solution which dissolved the polysilane (E16) 20 weight section in the diethylether 80 weight section was prepared. After applying this solution by the bar coating machine on the above-mentioned charge generating layer 32, heat for 15 minutes, it was made to gel at 160 degrees C, and the charge transportation layer 33 which consists of glass bipolar membrane of 12 micrometers of thickness was formed. Thus, the electrophotography photo conductor shown in drawing 3 was produced. [0241] In addition, it was clear from the conversion of the alkoxyl group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places about the glass bipolar membrane obtained here.

[0242] : (Example 26-2 to 26-6) Instead of polysilane (E16), the electrophotography photo conductor shown in drawing 3 like an example 26-1 was produced except having used the poly germane (E16'), the poly stannane (E16''), polysilane (E7), the poly germane (E7'), and the poly stannane (E7''), respectively.

[0243] : (Example 26-7) The aluminum substrate 41 was prepared. Moreover, the solution which dissolved the polysilane (E16) 20 weight section in the diethylether 80 weight section was prepared. After applying this solution by the bar coating machine on the above-mentioned aluminum substrate 41, heat for 15 minutes, it was made to gel at 160 degrees C, and the charge transportation layer 42 which consists of glass bipolar membrane of 12 micrometers of thickness was formed. Moreover, the dibromo anthanthrone (DBAA) 5 weight section as charge generating matter, the polysilane (E16) 10 weight section, and the diethylether 85 weight section were mixed, and the constituent which is made to fully distribute with a ball mill and is used for a charge generating layer was prepared. After applying this constituent with a wire bar on the above-mentioned charge transportation layer 42, heat for 10 minutes, it was made to harden at 160 degrees C, and the charge generating layer 43 of 0.3 micrometers of thickness was formed. Thus, the electrophotography photo conductor shown in drawing 4 was produced.

[0244] The property was evaluated as it was the following about each obtained electrophotography photo conductor. That is, after carrying out corona electrical charging of each electrophotography photo conductor by the static method and holding it for 1 second in a dark place using an electrostatic tracing paper testing device (the product made from the Kawaguchi electrical and electric equipment, Model SP-428), it exposed with the illuminance of 2.5 luxs. In addition, applied voltage at the time of corona electrical charging was set to -5kV in the example 26-1 to 26-6, and set it to +5kV in the example 26-7. By this trial, light exposure ( $E_{1/2}$ ) required to attenuate surface potential ( $V_0$ ) and the surface potential ( $V_1$ ) when carrying out a dark decay for 1 second to one half as an electrification property was measured. Moreover, the rest potential ( $V_r$ ) after strong exposure called the illuminance of 20 luxs and a second in each electrophotography photo conductor was measured. Furthermore, after sticking each electrophotography photo conductor on the cylinder for photoconductor drums of a PPC copying machine (the Toshiba make, Leodry9240) and performing the copy of 1500 sheets, rest potential ( $V_r'$ ) was measured with the above-mentioned electrostatic tracing paper testing device. These results are shown in the following table 3.

[0245]

[Table 3]

	ポリマー	電荷発生物質	$E_{1/2}$ lx · s	$V_r$ V	$V_r'$ V
実施例26-1	E16	ZnPc	1.2	-1	-5
実施例26-2	E16'	ZnPc	1.2	-1	-6
実施例26-3	E16''	ZnPc	1.1	-1	-4
実施例26-4	E7	ZnPc	1.3	-1	-5
実施例26-5	E7'	ZnPc	1.2	-1	-5
実施例26-6	E7''	ZnPc	1.2	0	-4
実施例26-7	E16	DBAA	4.3	+1	+10

Example 27 (nonlinear optical element)

Agitating 3.3ml of ethanol solutions (polysilane (E1) 80mg and tetra-ethoxy silane (TEOS) 80mg) used in the example 1 at 30 degrees C, the mixed solution (0.5ml of aqueous ammonia and ethanol 5ml) was added 30%, and it agitated at the room temperature for 12 hours. This solution was put into the 1cmx1cmx3cm quartz glass cell, after the vacuum drying, it heated for 30 minutes at 120 degrees C, and glass composite material was obtained.

[0246] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed.

[0247] At least glass composite material in the obtained quartz glass cell is considered as the arrangement which a phase conjugate wave generates, and it is the 3rd higher harmonic (wavelength of 355nm) of a Q switch YAG laser 500 kW/cm<sup>2</sup> It irradiated in peak power, the repeat frequency of 10Hz, and 10ns of full width at half maximum, and the 3rd nonlinear optics constant was measured. Consequently,  $\chi^{(3)}$  = the value of  $3 \times 10^{-9}$



(esu) was acquired. Moreover, it also sets after 200-hour progress and they are an absorption coefficient and  $\chi(3)$ . It decreased only 2% Extent of this degradation was  $1/40$  or less as a non-linear optical material as compared with the case of the poly dihexyl silane.

[0248] Example 28 (nonlinear optical element)

The polysilane (E4) which was used in the example 6 and which has a tertiary butoxy radical as a substituent was pressed, and the film was formed. It enclosed into the desiccator with the 6-N hydrochloric-acid water solution which put this film into the open container, was left for two days at the room temperature, and exposed to the hydrochloric-acid steam. Furthermore, the film was heated at 150 degrees C still under the hydrochloric-acid steamy ambient atmosphere for 4 hours. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, increase of absorption of the  $1020\text{cm}^{-1}$  neighborhood was observed and it was checked that Si-O-Si association had newly arisen. On the other hand, the absorption resulting from t-butyl disappeared. Moreover, hardening of membraneous quality was accepted. From these things, t-butyl of polysilane (E4) decomposes by having heated under existence of an acid catalyst, the produced silanol group condenses mutually and it is thought that silicic-acid glass similar structure generated.

[0249] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. Moreover, at the far-infrared IR spectrum, absorption of Si-Si was observed and absorption resulting from Si-O-Si was observed by the IR spectrum.

[0250] At least obtained glass composite material is considered as the arrangement which a phase conjugate wave generates, and it is the 3rd higher harmonic (wavelength of 355nm) of a Q switch YAG laser  $500\text{ kW}/\text{cm}^2$  It irradiated by peak power and the 3rd nonlinear optics constant was measured. Consequently,  $\chi(3)$  = the value of  $3 \times 10^{-9}$  (esu) was acquired. Moreover, it also sets, after oscillating 20000 times, and they are an absorption coefficient and  $\chi(3)$ . It decreased only 2% Extent of this degradation was  $1/40$  or less as compared with the case where the poly dihexyl silane is used as a non-linear optical material.

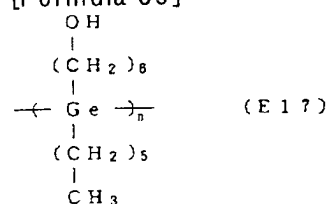
Example 29 (nonlinear optical element)

Glass composite material was obtained like the example 27 except having used the poly germane (E17) shown with the following chemical formula instead of polysilane (E1).

[0251] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from germanium microcrystal was not observed.

[0252]

[Formula 39]



(分子量 3000)

At least obtained glass composite material is considered as the arrangement which a phase conjugate wave generates, and it is the 3rd higher harmonic (wavelength of 355nm) of a Q switch YAG laser  $500\text{ kW}/\text{cm}^2$  It irradiated by peak power and the 3rd nonlinear optics constant was measured. Consequently,  $\chi(3)$  = the value of  $3 \times 10^{-9}$  (esu) was acquired. Moreover, it also sets, after oscillating 20000 times, and they are an absorption coefficient and  $\chi(3)$ . It decreased only 25% Extent of this degradation was  $1/3$  or less as compared with the case of the poly germane who has not performed bridge formation processing.

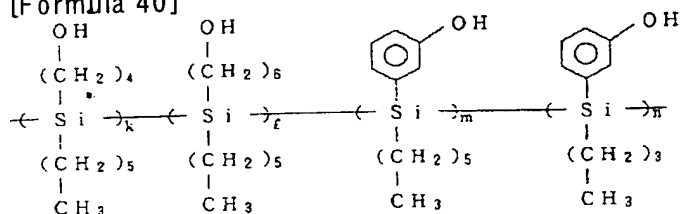
[0253] Example 30 (nonlinear optical element)

Glass composite material was obtained like the example 27 except having used the polysilane copolymer (E18) shown with the following chemical formula instead of polysilane (E1).

[0254] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed.

[0255]

[Formula 40]



(分子量 5000)

(E18)

About the obtained glass composite material, the 2nd higher harmonic (wavelength of 400nm) of mode locking Tisapphire laser was irradiated on the pulse width of 100 femtoseconds (100x 10 to 15 seconds), and the repeat frequency of 82MHz, and the photon echo experiment was conducted. Consequently, it turned out that the storage time of a photon echo is 800 picoseconds (800x10<sup>-12</sup> second).

[0256] Example 31 (nonlinear optical element)

Agitating 3.3ml of ethanol solutions (polysilane (E1) 80mg and tetra-ethoxy silane (TEOS) 80mg) at 30 degrees C, the mixed solution (0.5ml of aqueous ammonia and ethanol 5ml) was added 30% and it agitated at the room temperature for 12 hours. After condensing this solution, rotation spreading was carried out on the glass substrate. After drying this, it heated for 40 minutes, and gelled at 100 degrees C, and the transparent and colorless film was obtained.

[0257] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed.

[0258] The waveguide mold optical switching element of a configuration as shows this film to drawing 5 by etching it in a fluoric acid water solution 4%, using a resist as a mask was produced. In addition, width of face of waveguide was set to 100 micrometers.

[0259] The photodiode was installed in the outside of waveguide 57, and the following experiments were conducted, acting as the monitor of the output from waveguide 57. First, it is the 3rd higher harmonic (wavelength of 355nm) of waveguide 53 to a Q switch YAG laser 500 kW/cm<sup>2</sup> When incidence was carried out by peak power, the output from waveguide 57 was not able to be observed. Next, it is the 3rd higher harmonic (wavelength of 355nm) of a Q switch YAG laser to the coincidence from waveguide 53 and waveguide 54, respectively 500 kW/cm<sup>2</sup> Since diffraction arose in the 3rd nonlinear-phenomenon generating section 52 when incidence was carried out by peak power, the diffracted light was able to be observed from waveguide 57.

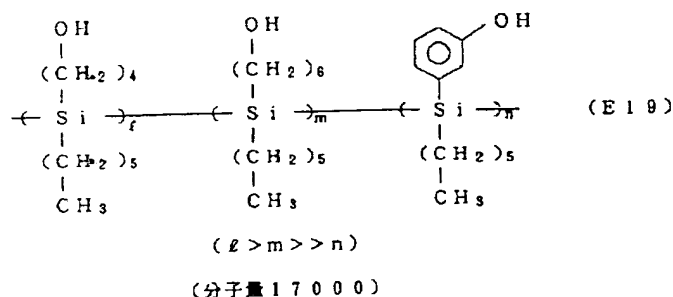
[0260] Example 32 (laser component)

Agitating 80mg (E19) of polysilane copolymers and 3.3ml of tetra-ethoxy silane (TEOS) 80mg ethanol solutions shown with the following chemical formula at 30 degrees C, the mixed solution (0.5ml of aqueous ammonia and ethanol 5ml) was added 30%, and it agitated at the room temperature for 12 hours. This solution was put into the 1cmx1cmx3cm quartz glass cell, the vacuum drying removed the solvent, and glass composite material was obtained. For the absorption peak wavelength of this glass composite material, 331nm and full width at half maximum were [ 373nm and the full width at half maximum of about 100nm and an emission peak wavelength ] about 40nm.

[0261] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed.

[0262]

[Formula 41]



As shown in drawing 12, this was installed into the resonator which consists of a mirror 72 (100% of reflection factors), and a mirror 73 (40% of reflection factors), using the glass composite material in the obtained quartz glass cell as a laser medium 71, and one pair of electrodes (not shown) were prepared so that it might intersect perpendicularly with these mirrors 72 and 73. The 4th higher harmonic (wavelength of 266nm) of a Q switch Nd<sup>3+</sup>:YAG laser was condensed to this laser medium 71 by the cylindrical lens 76, and it was irradiated. The peak power of this excitation laser light was [ 5kHz and the pulse width of 1 kW/cm<sup>2</sup> and a repeat frequency ] 200ns. Consequently, laser oscillation with a wavelength of 358nm was observed. Laser oscillation was checked from the directivity of light, and the nonlinear relation between excitation reinforcement and oscillation reinforcement. the peak power of oscillation laser light — 5 W/cm<sup>2</sup> it was . Moreover, also after oscillating 20000 times, peak power deteriorated only 5% Extent of this degradation was 1/18 or less as compared with the case where the poly dihexyl silane is used as a laser medium.

[0263] Next, small laser as is the following and shown in drawing 13 was produced. First, the above-mentioned quartz cell was broken and the gold used as the mirrors 72 and 73 which take out the glass composite material which is a laser medium, and constitute a resonator on two front faces which counter, respectively was vapor-deposited. At this time, 95% the reflection factor of one mirror 72 adjusted so that the reflection factor of the mirror 73 of another side might become 60% One pair of electrodes (not shown) were prepared to this laser medium with a mirror, and packaging was carried out with the 1200W high-pressure xenon lamp 77 as the excitation light source, prism 78, the spatial filter 79, and the cylindrical lens 76. By carrying out the spectrum of the light from the light source with prism 78 and a spatial filter 79, such optical system has been arranged so that excitation light with a peak wavelength of 250nm which cut light with a wavelength of 350nm may be irradiated at the laser medium 71. Moreover, the magnitude of this package was 20cmx8cmx5cm. The wavelength of 358nm and power 30mW laser light were able to be obtained by such small laser.

[0264] Example 33 (laser component)

The polysilane (E4) which was used in the example 6 and which has a tertiary butoxy radical as a substituent was pressed, and the film was formed. It enclosed into the desiccator with the 6-N hydrochloric-acid water solution which put this film into the open container, was left for two days at the room temperature, and exposed to the hydrochloric-acid steam. Furthermore, the film was heated at 150 degrees C still under the hydrochloric-acid steamy ambient atmosphere for 4 hours. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, increase of absorption of the 1020cm<sup>-1</sup> neighborhood was observed and it was checked that Si-O-Si association had newly arisen. On the other hand, the absorption resulting from t-butyl disappeared. Moreover, hardening of membranous quality was accepted. From these things, t-butyl of polysilane (E4) decomposes by having heated under existence of an acid catalyst, the produced silanol group condenses mutually and it is thought that silicic-acid glass similar structure generated. For the absorption peak wavelength of this glass composite material, near 315nm and full width at half maximum were [ near 360nm and the full width at half maximum of about 100nm and an emission peak wavelength ] about 40nm.

[0265] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. Moreover, at the far-infrared IR spectrum, absorption of Si-Si was observed and absorption resulting from Si-O-Si was observed by the IR spectrum.

[0266] Laser oscillation was tried by the arrangement shown in drawing 12, using the obtained glass composite material as a laser medium. As an excitation light, the 4th higher harmonic (wavelength of 266nm) of Ti:sapphire laser was used. The peak power of excitation light was [ 50kW /of 80MHz and pulse width of 2 and a repeat frequency /cm ] 100fsec(s). Laser oscillation was checked from the directivity of light, and the nonlinear

relation between excitation reinforcement and oscillation reinforcement. the peak power of oscillation laser light — 100 W/cm<sup>2</sup> it was . Moreover, also after oscillating for 20 hours, peak power deteriorated only 7% Extent of this degradation was 1/12 or less as compared with the case where the poly dihexyl silane is used as a laser medium.

[0267] Example 34 (laser component)

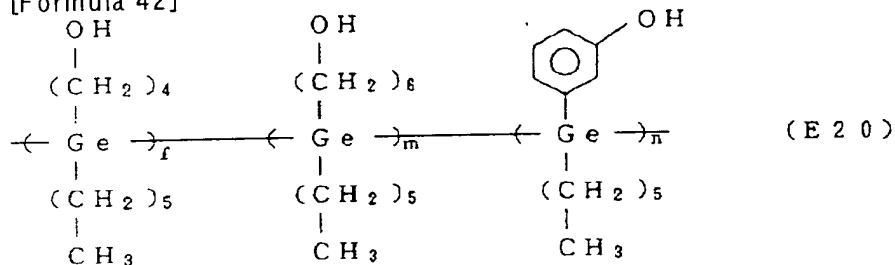
Glass composite material was prepared like the example 32 using the poly germane (E20) shown with the following chemical formula. For the absorption peak wavelength of this glass composite material, 334nm and full width at half maximum were [ 375nm and the full width at half maximum of about 90nm and an emission peak wavelength ] about 40nm.

[0268] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from germanium microcrystal was not observed.

[0269] Laser oscillation was tried by the arrangement shown in drawing 12 , using this glass composite material as a laser medium. If considered as excitation light, the 3rd higher harmonic (wavelength of 355nm) of a Nd3+:YAG laser was used. The peak power of excitation light was [ 5kW /of 5kHz and pulse width of 2 and a repeat frequency / cm ] 200ns. the peak power of oscillation laser light — 30 W/cm<sup>2</sup> it was . Moreover, also after oscillating 20000 times, peak power deteriorated only 15% Extent of this degradation was 1/6 or less as compared with the case where the poly germane non-constructed a bridge is used as a laser medium.

[0270]

[Formula 42]



(  $l > m > n$  )

(分子量 8000)

Example 35 (laser component)

The vacuum drying of the toluene solution of a polysilane copolymer (E19) was put in and carried out to the 1cmx1cmx5cm quartz glass cell. This quartz glass cell was put in into the desiccator 37% with formalin aqueous solution and 6 convention hydrochloric-acid water solution, and was left for two weeks. Then, the vacuum drying was carried out again for 24 hours, and polysilane was made to construct a bridge. Subsequently, after agitating tetra-ethoxy silane 1g, ethanol 1.5g, 2g of water, and the mixed solution of 0.1g of hydrochloric acids at a room temperature for 1.5 hours, it was immersed in the immersion fluid which added and agitated 3g [ of water ], and acetonitrile 0.5g for 10 minutes. After immersion, it rinsed lightly and stoving was carried out for 40 minutes at 100 degrees C.

[0271] It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point on a polymer chain constructing a bridge is three or more places. Moreover, according to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed.

[0272] Laser oscillation was tried by the arrangement shown in drawing 12 , using this glass composite material as a laser medium. If considered as excitation light, the 4th higher harmonic (wavelength of 266nm) of a Nd3+:YAG laser was used. The peak power of excitation light was [ 1kW /of 5kHz and pulse width of 2 and a repeat frequency / cm ] 200ns. Consequently, laser oscillation with a wavelength of 358nm was observed. Laser oscillation was checked from the directivity of light, and the nonlinear relation between excitation reinforcement and oscillation reinforcement. the peak power of oscillation laser light — 5 W/cm<sup>2</sup> it was . Moreover, also after oscillating 20000 times, peak power deteriorated only 40% Extent of this degradation was 1/2 or less as compared with the case where the poly dihexyl silane is used as a laser medium.

[0273] The KBr substrate was put on the sample base of an example 36 plasma-CVD fission reactor, and

substrate temperature was held at  $-100$  degrees C. In this fission reactor, the hydrogen gas containing 2% of silane-gas is poured, all gas pressure 0.3torr(s) are set up, and it is RF power density  $0.2 \text{ W/cm}^2$ . The plasma was generated and the thin film of 0.5 micrometers of thickness was deposited on the substrate. When the IR spectrum of this thin film was measured, absorption resulting from Si-Si association was observed by about  $[2160\text{cm}^{-1}]$  two, and it has checked that this thin film was polysilane.

[0274] After forming the polysilane film on a KBr substrate like the above, the argon gas which contains 1% of oxygen all over a fission reactor as it is was heated at a sink and 60 more degrees C for 30 minutes. When the IR spectrum was measured, absorption resulting from Si-O-Si association was observed by about  $[1100\text{cm}^{-1}]$  two. It has checked that the polysilane composite material which carried out oxygen bridge formation was formed on a KBr substrate from this. The surface hardness of this glass bipolar membrane was 1H by the pencil degree of hardness. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0275] Next, on the quartz substrate, by the same approach as the above, it carried out by having repeated formation of a polysilane thin film with a thickness [by plasma CVD] of 0.1 micrometers, the hydroxylation by oxygen dilution gas, and bridge formation by heating, and, finally the thin film of polysilane composite material with a thickness of 2 micrometers was formed. About this polysilane composite material, the peak was observed by 360nm in the absorption spectrum, and the peak was observed by 370nm with the emission spectrum. Moreover, the luminous efficiency in a room temperature was sufficiently as high as 19%.

[0276] When the lightfastness of this polysilane composite material was evaluated, the amount of luminescence after irradiating the third harmonic (with an average power density of  $1 \text{ W/cm}^2$  and 1kHz of repeats, and peak power 3.3kHz, 300ns of full width at half maximum) of a 355nm Q switch YAG laser for 5 hours only fell 3%.

[0277] The integrated circuit which has a light emitting device as shown in example 37 drawing 14, and a transistor was produced. This component has the structure which connected the diffusion layer of an MOS transistor which serves as an electrode, respectively to the both ends of the polysilane composite material which is luminescent material.

[0278] First, the field used as the light-emitting part of the p-type silicon substrate 101 is etched alternatively, and a trench is formed. The aluminum layer 102 which functions on the pars basilaris ossis occipitalis of this trench as a mirror is formed by sputtering. An oxide film 103 is deposited on this aluminum layer 102. On this oxide film 103, formation of the polysilane thin film by the same approach as an example 36, i.e., plasma CVD, hydroxylation by oxygen dilution gas, and bridge formation by heating are performed, and the polysilane bipolar membrane 104 with a thickness of 500nm it is thin to a luminous layer which carried out oxygen bridge formation is formed.

[0279] Next, the field in which one electrode is formed is etched alternatively, a trench is formed, and an oxide film 103 is deposited on the pars basilaris ossis occipitalis. It anneals and single-crystal-izes, after depositing polish recon in a trench. To this polish recon, the ion implantation of the arsenic is carried out, it is annealed, single crystal-ization is advanced further, and it is n+. The mold diffusion layer 105 is formed. Similarly the field in which the electrode of another side is formed is etched alternatively, a trench is formed, and an oxide film 103 is deposited on the pars basilaris ossis occipitalis. It anneals and single-crystal-izes, after depositing polish recon in a trench. To this polish recon, the ion implantation of the boron is carried out, it is annealed, single crystal-ization is advanced further, and it is p+. The mold diffusion layer 106 is formed. These two electrodes are formed in being un-parallel so that a resonator may not be formed.

[0280] Furthermore, n mold well field 107 and n+ The mold diffusion layer 108 and p+ Sequential formation of the mold diffusion layer 109, gate dielectric film 110, and the gate electrodes 111 and 112 was carried out, and the component was produced.

[0281] Two MOS transistors are turned ON and it is n+, respectively. They are +12V and p+ to the mold diffusion layer 105. The electrical potential difference of -12V was impressed to the mold diffusion layer 106. Consequently, 370nm luminescence arose from the light emitting device.

[0282] 0.5ml of trifluoro methansulfonic acid was added to 20ml of Pori (phenyl hexyl silylene) (weight average molecular weight  $M_w = 1$  million) 1g methylene chloride solutions in the example 38 argon ambient atmosphere, and it agitated at the room temperature for 1 hour. The mixed solution (ethanol 5ml and triethylamine 1.5ml)

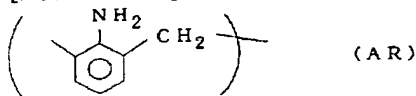
was added to this solution, and it agitated at the room temperature further for 1 hour. Then, the vacuum drying of the solvent was removed and carried out for 30 minutes. After dissolving residue in diethylether and rinsing this ether solution, it dried with anhydrous sodium sulfate. Then, the vacuum drying of the solvent was removed and carried out, and the polysilane (phenyl group:ethoxy radical  $\approx 2.8$ ) which has the repeat unit expressed with a chemical formula (E2) as stated above was obtained as light yellow oil (the yield of 0.5g, weight-average-molecular-weight  $M_w=4000$ ).

[0283] The polysilane (phenyl group:methoxy group  $\approx 2.8$ ) which has the repeat unit expressed with a chemical formula (E7) as stated above with the same synthesis method as the above was obtained as light yellow oil except having used the methanol instead of ethanol, using Pori (phenylmethyl silylene) (weight-average-molecular-weight  $M_w=20000$ ) as polysilane (the yield of 0.4g, weight-average-molecular-weight  $M_w=2700$ ).

[0284] Subsequently, after mixing 10ml of aniline resin (AR) 0.3g N-methyl pyrrolidinone (NMP) solutions which have the repeat unit shown with the following chemical formula, and 10ml of polysilane (E2) 1g NMP solutions compounded by the above and agitating quickly at a room temperature, it applied on the substrate, the vacuum drying was carried out, and the solvent was removed. furthermore, the bottom of an argon air current — setting — 120 degrees C — 1-hour stoving — carrying out — yellow — the transparent film was formed.

[0285]

[Formula 43]



When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 320nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900-1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. As for the obtained film, these results showed that Si principal chains of polysilane were the aniline resin which is an organic matrix through a nitrogen atom, and the polysilane complex film which constructed the bridge.

[0286] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was a degree of hardness B. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0287] Furthermore, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Measurement with the same said of Pori (phenyl hexyl silylene) of weight-average-molecular-weight  $M_w=10000$  which are general polysilane for a comparison was performed. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness. Furthermore, instead of polysilane (E2), also when polysilane (E7) was used, the same result was obtained.

[0288] the NMP solution of example 39 aniline resin (AR), and the NMP solution of polysilane (E2) — in addition, the polysilane complex film was produced like the example 38 except having mixed the aluminum isopropoxide 0.1g NMP solution further.

[0289] When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 320nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900-1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. As for the obtained film, these results showed that Si principal chains of polysilane were the aniline resin which is an organic matrix through a nitrogen atom, and the polysilane complex film which constructed the bridge.

[0290] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was a degree of hardness H. Thus, it is the effectiveness by addition of the aluminum isopropoxide which is a

metal alkoxide that the degree of hardness is improving rather than the film of an example 38. In addition, such effectiveness was similarly accepted, when titanium isopropoxide or indium isopropoxide was used. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\Omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

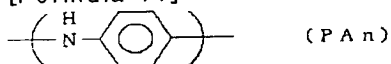
[0291] Moreover, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness.

[0292] Furthermore, instead of polysilane (E2), also when polysilane (E7) was used, the same result was obtained.

[0293] The polysilane complex film was produced like the example 38 except having used the poly aniline (PAn) of weight-average-molecular-weight  $M_w=12000$  which have the repeat unit shown with the following chemical formula instead of example 40 aniline resin (AR).

[0294]

[Formula 44]



When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 320nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900–1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. As for the obtained film, these results showed that Si principal chains of polysilane were the poly aniline which is an organic matrix through a nitrogen atom, and the polysilane complex film which constructed the bridge.

[0295] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was a degree of hardness B. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\Omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0296] Moreover, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness.

[0297] Furthermore, instead of polysilane (E2), also when polysilane (E7) was used, the same result was obtained.

[0298] the NMP solution of an example 41 poly aniline (PAn), and the NMP solution of polysilane (E2) — in addition, the complex film was produced like the example 40 except having mixed the aluminum isopropoxide 0.1g NMP solution further.

[0299] When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 320nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900–1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. As for the obtained film, these results showed that Si principal chains of polysilane were the poly aniline which is an organic matrix through a nitrogen atom, and the polysilane complex film which constructed the bridge.

[0300] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was a degree of hardness H. Thus, it is the effectiveness by addition of the aluminum isopropoxide which is a

metal alkoxide that the degree of hardness is improving rather than the film of an example 40. In addition, such effectiveness was similarly accepted, when titanium isopropoxide or indium isopropoxide was used. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\Omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

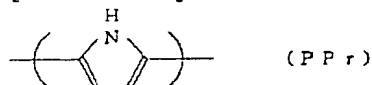
[0301] Moreover, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness.

[0302] Furthermore, instead of polysilane (E2), also when polysilane (E7) was used, the same result was obtained.

[0303] The polysilane complex film was produced like the example 38 except having used the polypyrrole (PPr) of weight-average-molecular-weight  $M_w=2000$  which have the repeat unit shown with the following chemical formula instead of example 42 aniline resin (AR).

[0304]

[Formula 45]



When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 320nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900–1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. As for the obtained film, these results showed that Si principal chains of polysilane were the polypyrrole which is an organic matrix through a nitrogen atom, and the polysilane complex film which constructed the bridge.

[0305] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was a degree of hardness B. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\Omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [ constructing a bridge ] on a polymer chain they are three or more places.

[0306] Moreover, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness.

[0307] Furthermore, instead of polysilane (E2), also when polysilane (E7) was used, the same result was obtained.

[0308] The polysilane complex film was produced like the example 38 using what used as the NMP solution the polysilazane sol compounded by the approach of W.S.Coblentz and others as stated above instead of the NMP solution of example 43 aniline resin (AR) by the solvent permutation except having made heating conditions into 150 degrees C and 2 hours.

[0309] When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 320nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900–1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. As for the obtained film, these results showed that Si principal chains of polysilane were the polysilazane gel or the silicon nitride which is an inorganic matrix through a nitrogen atom, and the polysilane complex film which constructed the bridge.



[0310] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was a degree of hardness H. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0311] Moreover, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness.

[0312] Furthermore, instead of polysilane (E2), also when polysilane (E7) was used, the same result was obtained.

[0313] Desiccation ammonia 1g was blown at the temperature of a dry ice-ethanol bath among the example 44 argon ambient atmosphere, agitating 100ml of polysilane (E2) 1g diethylether solutions. After agitating for 30 minutes, leaking surplus gas, to the room temperature, the temperature up was carried out and it agitated for 30 minutes. Then, the vacuum drying of the solvent was removed and carried out. Residue was applied to the substrate and stoving was carried out at 120 degrees C to the bottom of an argon air current for 2 hours.

[0314] When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 330nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900–1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. These results showed that the obtained film was polysilane complex film with which Si principal chains of polysilane constructed the bridge mutually through the nitrogen atom.

[0315] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was degree-of-hardness 5H. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0316] Moreover, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness.

[0317] Moreover, the volume resistivity (JIS-C2151 conformity) of this film is  $6 \times 10^5$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ .

[0318] Furthermore, instead of polysilane (E2), even if it used polysilane (E7), the same result was obtained.

[0319] In the example 45 argon ambient atmosphere, 50ml of butylamine 0.5g THF solutions was added, agitating 50ml of polysilane (E2) 1g tetrahydrofuran (THF) solutions. After agitating quickly, the reaction solution was applied to the substrate, and under the argon air current, after leaving it for 30 minutes at a room temperature, stoving was carried out at 120 degrees C for 2 hours.

[0320] When the visible ultraviolet absorption spectrum of the obtained film was measured, absorption resulting from a polysilane principal chain was observed near 330nm. When the infrared absorption spectrum of this film was measured, absorption resulting from nitrogen-silicon association and siloxane association was observed by the 900–1100 $\text{cm}^{-1}$  neighborhood. Existence of nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. These results showed that the obtained film was polysilane complex film with which Si principal chains of polysilane constructed the bridge mutually through the nitrogen atom.

[0321] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was degree-of-hardness 4H. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega\text{-cm}$ . The rate of haze of 300–800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0322] Moreover, in order to evaluate the lightfastness of this film, ultraviolet rays with a wavelength of 320nm

were irradiated by having made the low pressure mercury lamp into the light source, and the time amount (half-life) from which that absorbed amount becomes half was measured. Consequently, the half-life of the film obtained by this example is 10 or more times of that of Pori (phenyl hexyl silylene), and it turned out that this polysilane complex film is excellent in lightfastness.

[0323] Moreover, the volume resistivity (JIS-C2151 conformity) of this film is  $6 \times 10^5$ . It was below  $\omega$ -cm.

[0324] Furthermore, instead of polysilane (E2), even if it used polysilane (E7), the same result was obtained.

[0325] The polysilane complex film was obtained like the example 45 except having used the OKUTA methoxy tetracyclo silane shown instead of example 46 polysilane (E2) with a chemical formula (E13) as stated above.

[0326] Existence of silicon-silicon association and nitrogen-silicon association was checked from  $^{29}\text{Si}$  solid-state NMR measurement of this film. This result showed that the obtained film was polysilane complex film with which Si principal chains of polysilane constructed the bridge mutually through the nitrogen atom.

[0327] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was degree-of-hardness 4H. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Si microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0328] The poly germane complex film was obtained like the example 45 except having used the poly germane of weight-average-molecular-weight  $M_w=4100$  who has the repeat unit shown instead of example 47 polysilane (E2) with a chemical formula (E9) as stated above.

[0329] From NMR measurement of the obtained film, existence of germanium-germanium association and nitrogen-germanium association was checked. This result showed that the obtained film was the poly germane complex film with which the poly germane's germanium principal chains constructed the bridge mutually through the nitrogen atom.

[0330] When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was degree-of-hardness 2H. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from germanium microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0331] The poly stannane complex film was obtained like the example 45 except having used the poly stannane of weight-average-molecular-weight  $M_w=2000$  which have the repeat unit shown instead of example 48 polysilane (E2) with a chemical formula (E10) as stated above.

[0332] From NMR measurement of the obtained bipolar membrane, existence of Sn-Sn association and nitrogen-Sn association was checked. This result showed that the obtained film was the poly stannane complex film with which Sn principal chains of the poly stannane constructed the bridge mutually through the nitrogen atom. When the pencil scratch test (JIS-K5400 conformity) estimated the degree of hardness of this film, it was degree-of-hardness 3H. Moreover, the other measurement results were as follows. A volume resistivity (JIS-C2151 conformity) is  $3 \times 10^6$ . It was below  $\omega$ -cm. The rate of haze of 300-800nm was 5% or less. According to the X diffraction, the peak resulting from Sn microcrystal was not observed. It was clear from the conversion of the functional group of the precursor polymer computed by NMR, IR, and TG that the point's [constructing a bridge] on a polymer chain they are three or more places.

[0333]

[Effect of the Invention] According to this invention, after polymers, such as polysilane, the poly germane, and the poly stannane, have formed the dense three-dimensions network by high crosslinking density, it is fixed to an inorganic matrix or an organic matrix, as explained in full detail above, endurance can be high, these polymers can fully discover the optical and electric property which it essentially has, and the glass composite material which can moreover produce the Plastic solid of a uniform thin film etc. easily can be offered. Furthermore, the light emitting device which discovers the property which was excellent including such a glass composite material as a component, an electrophotography photo conductor, a nonlinear optical element, and a laser component can be offered, and the industrial value is very large.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

## [Brief Description of the Drawings]

- [Drawing 1] The cross section showing an example of the EL element concerning this invention.
- [Drawing 2] The cross section showing other examples of the EL element concerning this invention.
- [Drawing 3] The cross section showing an example of the electrophotography photo conductor concerning this invention.
- [Drawing 4] The cross section showing other examples of the electrophotography photo conductor concerning this invention.
- [Drawing 5] The plan showing an example of the nonlinear optical element concerning this invention.
- [Drawing 6] The plan showing other examples of the nonlinear optical element concerning this invention.
- [Drawing 7] The cross section showing an example of the laser element concerning this invention.
- [Drawing 8] The plan showing the electrode formed through the glass composite material in the example 21 of this invention by which patterning was carried out.
- [Drawing 9] The plan of the printed circuit board in the example 22 of this invention.
- [Drawing 10] The cross section showing how to mount electronic parts on a printed circuit board in the example 22 of this invention, in order of a process.
- [Drawing 11] The plan of the EL element in the example 24 of this invention.
- [Drawing 12] The block diagram of the laser element in the example 32 of this invention.
- [Drawing 13] The block diagram of other laser elements in the example 32 of this invention.
- [Drawing 14] The cross section showing the integrated circuit of the light emitting device and MOS transistor which were manufactured in the example 37 of this invention.

## [Description of Notations]

11 [ -- Electronic notes telegram pole, ] -- A substrate, 12 -- A hole impregnation electrode, 13 -- A luminous layer, 14 21 [ -- Luminous layer, ] -- A substrate, 22 -- A hole impregnation electrode, 23 -- A hole transporting bed, 24 25 [ -- Charge transporting bed, ] -- An electronic notes telegram pole, 31 -- A conductive base material, 32 -- A charge generating layer, 33 41 [ -- Substrate, ] -- A conductive base material, 42 -- A charge transporting bed, 43 -- A charge generating layer, 51 53 The 52--3rd nonlinear-phenomenon generating sections, 54 -- The waveguide by the side of incidence, 55, 56, 57 -- Waveguide by the side of outgoing radiation, 61 -- A substrate, the 62--secondary nonlinear-phenomenon generating section, 71 -- Laser medium, 72 73 -- 74 A resonator mirror, 75 -- The electrode for excitation, 76 -- Cylindrical lens, 77 -- high-pressure xenon lamp and 78 -- a spectrum -- the \*\* prism and 79 -- a spectrum -- the \*\* spatial filter -- 81 82 [ -- Film, ] -- A golden electrode, 91 -- A printed circuit board, 92 -- A copper electrode, 93 93' [ -- The light source for exposure, ] -- A low resistance film, 93'' -- A high resistance film, 94 -- A mask, 95 96 [ -- aluminum layer, ] -- A lead, 97 -- Electronic parts, 101 -- A p type silicon substrate, 102 103 [ A mold diffusion layer, 106 / -- n+ / A mold diffusion layer, 109 -- p+ A mold diffusion layer, 110 -- 111 A gate insulator layer, 112 -- Gate electrode. / -- p+ mold diffusion layer 107 -- n mold well field, 108 ] -- An oxide film, 104 -- Polysilane bipolar membrane, 105 -- n+

[Translation done.]

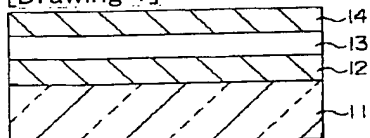
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

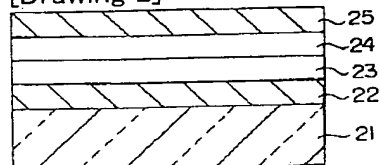
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

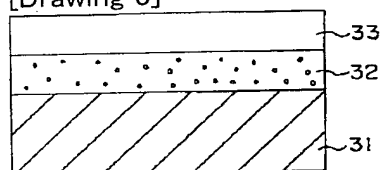
[Drawing 1]



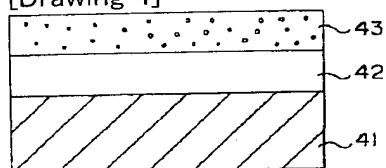
[Drawing 2]



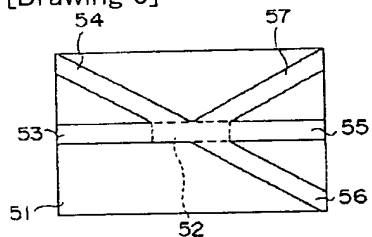
[Drawing 3]



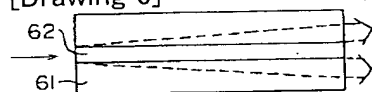
[Drawing 4]



[Drawing 5]

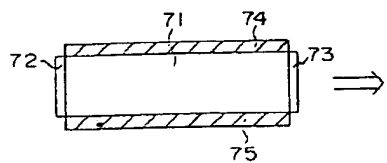


[Drawing 6]

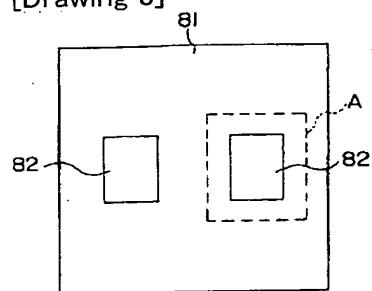


[Drawing 7]

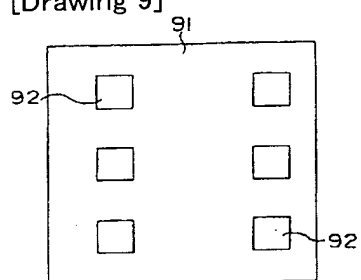




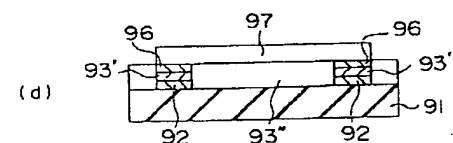
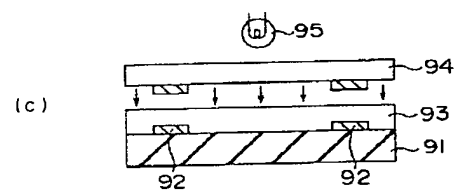
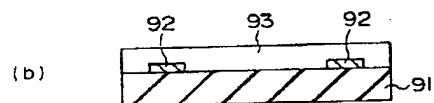
[Drawing 8]



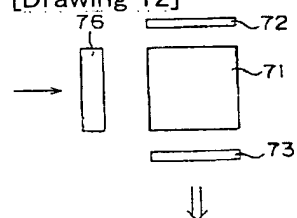
[Drawing 9]



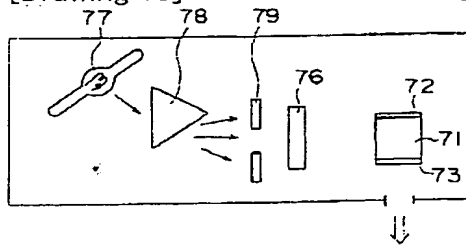
[Drawing 10]



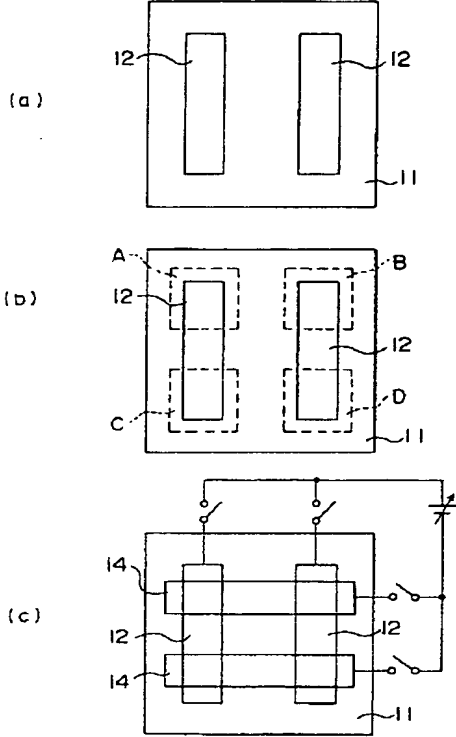
[Drawing 12]



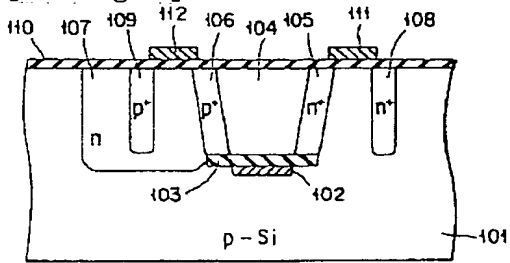
[Drawing 13]



[Drawing 11]



[Drawing 14]



[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CORRECTION OR AMENDMENT

[Official Gazette Type] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of patent law  
 [Section partition] The 1st partition of the 3rd section  
 [Date of issue] November 13, Heisei 13 (2001. 11.13)

[Publication No.] JP,8-295537,A  
 [Date of Publication] November 12, Heisei 8 (1996. 11.12)  
 [Year copy format] Open patent official report 8-2956  
 [Filing Number] Japanese Patent Application No. 7-261008  
 [The 7th edition of International Patent Classification]

C03C 14/00  
 C08G 79/00 NUR  
 C08L 85/00 LSA  
 C09K 11/06  
 G02F 1/35 503  
 G03G 5/04  
 H01S 3/17  
 // C08L 83/00 LRM

[FI]

C03C 14/00  
 C08G 79/00 NUR  
 C08L 85/00 LSA  
 C09K 11/06 Z  
 G02F 1/35 503  
 G03G 5/04  
 H01S 3/17  
 C08L 83/00 LRM

[Procedure revision]

[Filing Date] March 6, Heisei 13 (2001. 3.6)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim(s)]

[Claim 1] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. A volume resistivity by which the bridge is chemically constructed over said polymer chain by glass matrix which consists of network structure of said metallic oxide, it set voltage / thickness ratio as 106 V/cm, and was measured by circle plate electrode method is 3x106. Glass composite material characterized by being below omega-cm.

[Claim 2] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers,

It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. Glass composite material characterized by being the Plastic solid which the bridge was chemically constructed three or more places, and has hardened by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide, and holds coherence to light of the wavelength range of 300-800nm.

[Claim 3] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. By glass matrix which consists of network structure of said metallic oxide, the bridge was chemically constructed over said polymer chain by three or more places, and it has hardened. And glass composite material characterized by area of a signal resulting from a silicon crystal, a germanium crystal, and a tin crystal as which a peak is observed according to an X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree being 1% or less of the sum total area of all signals.

[Claim 4] claim 1 characterized by surface hardness by pencil scratch test method being more than 3B thru/or 3 -- either -- glass composite material of a publication.

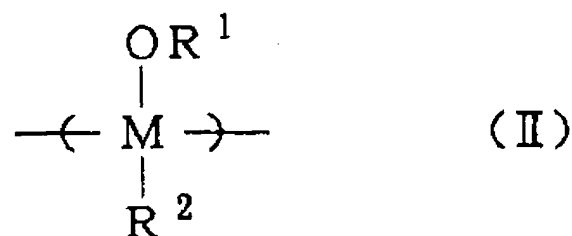
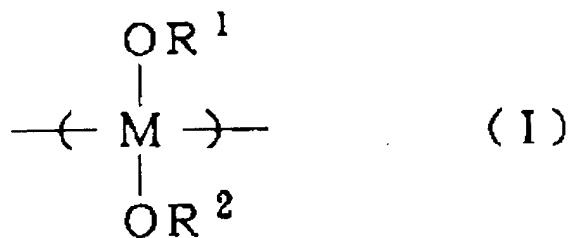
[Claim 5] Polymer chosen from polysilane and the poly germane into whom at least one sort of polar groups chosen from a group which becomes a side chain from a hydroxyl group, an alkoxyl group, an amino group, ammonium, an imino group, a carbonyl group, a carboxyl group, an amide group, an imide radical, a urethane group, a nitro group, a thiol group, a thioether radical, a thioester radical, a carbamate radical, a sulfonyl group, the sulfoxy radical, a fluoro radical, a chloro radical, a BUROMO radical, and an iodine radical be introduced, the poly

At least one sort chosen from a group which consists of a metallic oxide, a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, and metal hydride

A polymer constituent which comes to contain and is characterized by claim 1 thru/or being the precursor of glass composite material of a publication 3 either.

[Claim 6] the following general formula (I) -- or (II) --

[Formula 1]



(Among the above-mentioned formula, at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn, R<sup>1</sup>, and R<sup>2</sup> may be chosen from a hydrogen atom, substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an alkyl radical, and may be of the same kind, or different species are sufficient, and the carbon numbers of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are 1-15.)

Polymer which comes out and has the repeating unit expressed,

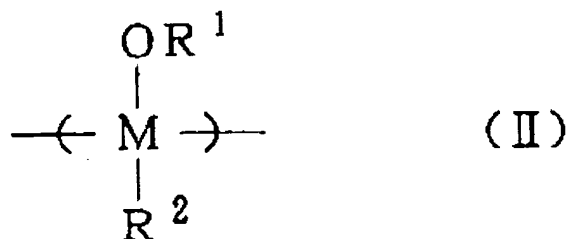
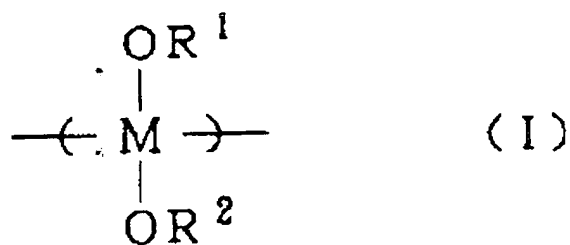
At least one sort chosen from the group which consists of a metallic oxide, a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, and metal hydride

The polymer constituent characterized by containing \*\*.

[Claim 7] the following general formula (I) -- or (II) --



[Formula 2]

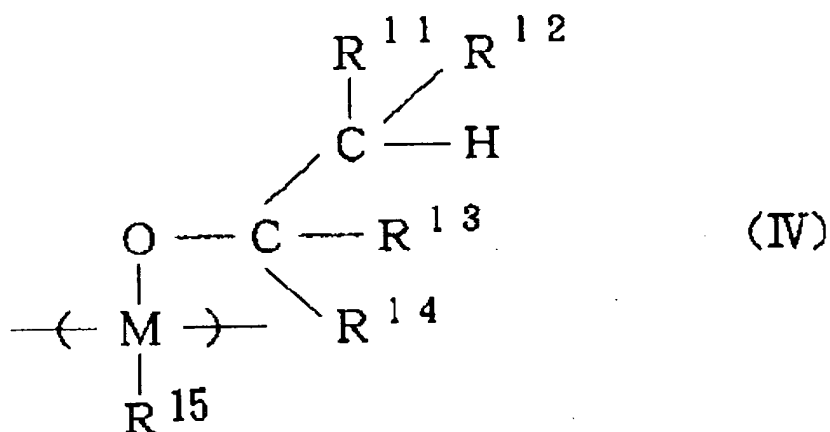
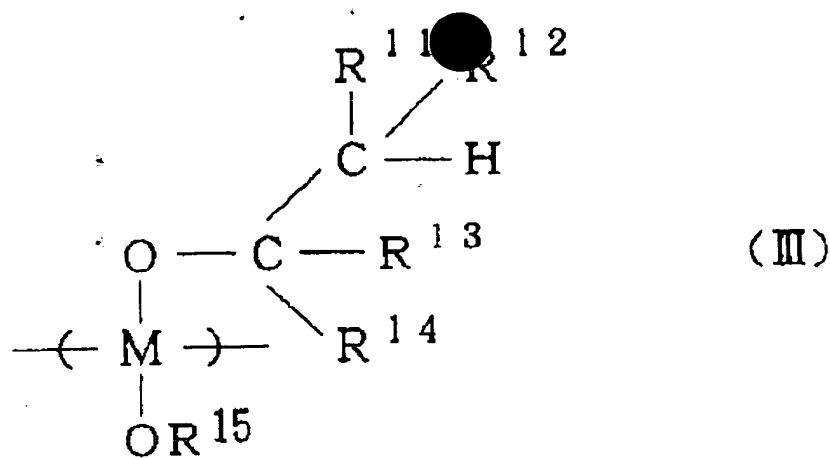


<EMI ID=000002 HE=055 WI=045 LX=0375 LY=2250> (among the above-mentioned formula, at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn, R<sup>1</sup>, and R<sup>2</sup> may be chosen from a hydrogen atom, substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical, and may be of the same kind, or different species are sufficient, and the carbon numbers of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are 1-15.)

The polymer compound which comes out, has the repeating unit expressed and is characterized by claim 1 thru/or being the precursor of the glass composite material of a publication 3 either.

[Claim 8] the following general formula (III) -- or (IV) --

[Formula 3]



(Among the above-mentioned formula, at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn, and R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> and R<sup>15</sup> are chosen from a hydrogen atom, substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical, and it may be of the same kind, or different species are sufficient, R<sup>14</sup> is chosen from substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical, and the carbon numbers of R<sup>11</sup>-R<sup>15</sup> are 1-15.

The polymer compound characterized by coming out and having the repeating unit expressed.

[Claim 9] Nitrogen-containing composite material characterized by constructing the bridge chemically by organic [ said ] or inorganic matrix through a nitrogen atom which has a polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, and organic or an inorganic matrix, and said polymer chain coupled directly with Si, germanium, or Sn on a polymer principal chain.

[Claim 10] A polymer chain with which said luminous layer is chosen as inter-electrode [ one pair of ] from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers in a light emitting device which has a luminous layer. It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide. A light emitting device characterized by making into a subject glass composite material whose M atom with which all of four joint hands of M atom (however, at least one sort as which M is chosen from Si, germanium, and Sn) form M-M association is less than 10% in M atomic composition ratio.

[Claim 11] In a light emitting device which has a luminous layer and a charge transportation layer in inter-electrode [ one pair of ] A polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers. A light emitting device characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by glass matrix which it has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom, and said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide.

[Claim 12] A light emitting device according to claim 10 or 11 to which said glass composite material is characterized by containing 0.1% or more of C atom by atomic composition ratio.

[Claim 13] In an electrophotography photo conductor which has a charge generating layer and a charge transportation layer on a conductive base material A polymer chain with which said charge transportation layer is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, An electrophotography photo conductor characterized by making into a subject glass composite material over which three or more places come to construct a bridge chemically by glass matrix which it has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom, and said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide.

[Claim 14] In a nonlinear optical element which has the nonlinear-optical-phenomena generating section and the optical guided wave section A polymer chain with which said nonlinear-optical-phenomena generating section is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers at least, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide. And a silicon crystal with which a peak is observed according to an X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, A nonlinear optical element characterized by making into a subject glass composite material whose area of a signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is 1% or less of the sum total area of all signals.

[Claim 15] In a laser element which has a laser medium, a resonator which consists of one pair of mirrors by which opposite arrangement was carried out through this laser medium, and an excitation means for exciting said laser medium A polymer chain with which said laser medium is chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by three or more places by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide. And a silicon crystal with which a peak is observed according to an X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, A laser element characterized by making into a subject glass composite material whose area of a signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is 1% or less of the sum total area of all signals.

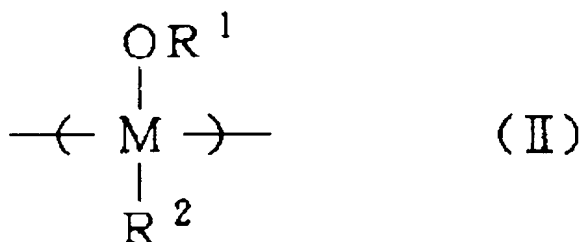
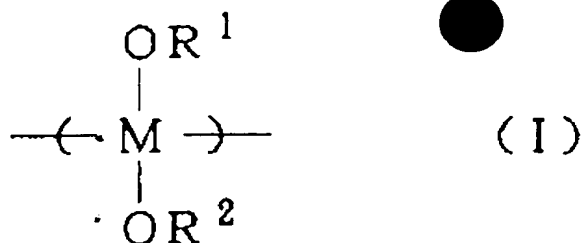
[Claim 16] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. The bridge is chemically constructed by glass matrix which said polymer chain becomes from network structure of said metallic oxide. A volume resistivity which set voltage / thickness ratio as  $10^6$  V/cm, and was measured by circle plate electrode method is  $3 \times 10^6$ . It is below  $\omega$ -cm. Said metal is a glass composite material characterized by being chosen from a group which consists of Si, germanium, Sn, Pb, aluminum, Ga, As, Sb, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Na, K, Li, calcium, Mg, Ba, and Sr.

[Claim 17] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. By glass matrix which consists of network structure of said metallic oxide, the bridge was chemically constructed over said polymer chain by three or more places, and it has hardened. And it is the Plastic solid which holds coherence to light of the wavelength range of 300-800nm. Said metal is a glass composite material characterized by being chosen from a group which consists of Si, germanium, Sn, Pb, aluminum, Ga, As, Sb, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Na, K, Li, calcium, Mg, Ba, and Sr.

[Claim 18] A polymer chain chosen from polysilane, the poly germane, the poly stannanes, and these copolymers, It has network structure of a metallic oxide which a metal atom comes to combine with other metal atoms through an oxygen atom. By glass matrix which consists of network structure of said metallic oxide, the bridge was chemically constructed over said polymer chain by three or more places, and it has hardened. And a silicon crystal with which a peak is observed according to an X diffraction which makes Cu bulb X line source by the range of  $2\theta=20-60$  degree, Area of a signal resulting from a germanium crystal and a tin crystal is 1% or less of the sum total area of all signals. Said metal is a glass composite material characterized by being chosen from a group which consists of Si, germanium, Sn, Pb, aluminum, Ga, As, Sb, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Na, K, Li, calcium, Mg, Ba, and Sr.

[Claim 19] the following general formula (I) -- or (II) --

[Formula 4]



(Among the above-mentioned formula, at least one sort of atoms with which M is chosen from Si, germanium, and Sn, R<sup>1</sup>, and R<sup>2</sup> may be chosen from a hydrogen atom, substitute or an unsubstituted alkyl group, an aryl group, and an aralkyl radical, and may be of the same kind, or different species are sufficient, and the carbon numbers of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> are 1-15.)

Polymer which comes out and has the repeating unit expressed,

At least one sort (said metal is chosen from the group which consists of Si, germanium, Sn, Pb, aluminum, Ga, As, Sb, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Na, K, Li, calcium, Mg, Ba, and Sr) chosen from the group which consists of a metallic oxide, a metal alkoxide, a metal hydroxide, metal chelate compound, metal carboxylate, a metal halogenide, and metal hydride

The polymer constituent characterized by containing \*\*.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-295537

(43) 公開日 平成8年(1996)11月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 14/00			C 0 3 C 14/00	
C 0 8 G 79/00	NUR		C 0 8 G 79/00	NUR
C 0 8 L 85/00	LSA		C 0 8 L 85/00	LSA
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
G 0 2 F 1/35	5 0 3		G 0 2 F 1/35	5 0 3
審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 51 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-261008

(22) 出願日 平成7年(1995)9月14日

(31) 優先権主張番号 特願平6-222845

(32) 優先日 平6(1994)9月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-42187

(32) 優先日 平7(1995)3月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 平岡 俊郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 ジュリアン・コウ

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 中野 義彦

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス複合材料、ガラス複合材料の前駆体、含窒素複合材料、発光素子、電子写真感光体、非線形光学素子およびレーザー素子

## (57) 【要約】

【課題】 ガラス成分にポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンなどのポリマーが高い架橋密度で稠密な三次元ネットワークを形成した状態で固定され、耐久性が高く、しかもこれらのポリマーが本質的に有している光学的、電気的な性質を十分に発現でき、しかも均一な薄膜などの成形体を容易に作製することが可能なガラス複合材料を提供する。

【解決手段】 ポリシラン類のポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に架橋されており、電圧/膜厚比を  $10^6$  V/cm に設定して円平板電極法で測定された体積抵抗率が  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下である。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に架橋されており、電圧／膜厚比を $10^6$  V/cmに設定して円平板電極法で測定された体積抵抗率が $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項2】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、かつ $300 \sim 800 \text{ nm}$ の波長範囲の光に対してコヒーレンスを保持する成形体であることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項3】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であることを特徴とするガラス複合材料。

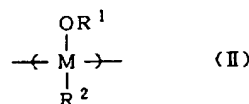
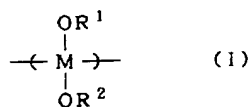
【請求項4】 鉛筆引っかき試験法による表面硬度が3B以上であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のガラス複合材料。

【請求項5】 側鎖に水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アンモニウム基、イミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ニトロ基、チオール基、チオエーテル基、チオエステル基、カルバメート基、スルホン基、スルホキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基およびヨード基からなる群より選択される少なくとも1種の極性基が導入された、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマーと、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属水素化物からなる群より選択される少なくとも1種とを含有してなり、請求項1乃至3いずれか記載のガラス複合材料の前駆体であることを特徴とするポリマー組成物。

【請求項6】 下記一般式(I)または(II)

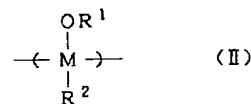
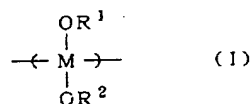
【化1】

2



10 (上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の炭素数は1~15である。)で表される繰返し単位を有するポリマーと、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属水素化物からなる群より選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とするポリマー組成物。

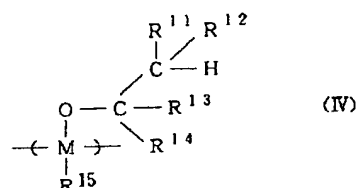
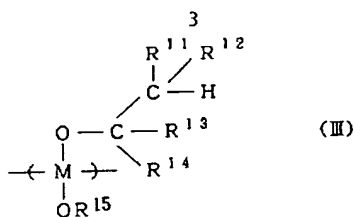
20 【請求項7】 下記一般式(I)または(II)【化2】



30

(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の炭素数は1~15である。)で表される繰返し単位を有し、請求項1乃至3いずれか記載のガラス複合材料の前駆体であることを特徴とするポリマー化合物。

40 【請求項8】 下記一般式(III)または(IV)【化3】



(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、 $\text{R}^{13}$ および $\text{R}^{15}$ は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、 $\text{R}^{14}$ は置換または非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{15}$ の炭素数は1~15である。)で表される繰返し単位を有することを特徴とするポリマー化合物。

【請求項9】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、有機または無機マトリックスとを有し、前記ポリマー鎖がポリマー主鎖上のSi、GeまたはSnに直接結合した酸素原子を介して、前記有機または無機マトリックスで化学的に架橋されていることを特徴とする含酸素複合材料。

【請求項10】 1対の電極間に発光層を有する発光素子において、前記発光層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、M原子(ただし、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種)の4本の結合手が全てM-M結合を形成するM原子がM原子組成比で10%未満であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする発光素子。

【請求項11】 1対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する発光素子において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする発光素子。

【請求項12】 前記ガラス複合材料が、原子組成比で0.1%以上のC原子を含有することを特徴とする請求項10または11記載の発光素子。

【請求項13】 導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項14】 非線形光学現象発生部と光導波部とを有する非線形光学素子において、少なくとも前記非線形光学現象発生部が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする非線形光学素子。

【請求項15】 レーザー媒質と、このレーザー媒質を介して対向配置された1対のミラーからなる共振器と、前記レーザー媒質を励起するための励起手段とを有するレーザー素子において、前記レーザー媒質が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするレーザー素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリシランに代表されるポリマー鎖を含有し様々な光学的・電気的特性を発現する複合材料、このような複合材料の前駆体、ならびにこの複合材料を応用した発光素子、電子写真感光体、非線形光学素子およびレーザー素子などのデバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】ポリシラン、ポリゲルマンやポリスタナ

ンなどのポリマーは、主鎖の $\sigma$ 共役効果に起因する様々の特異な光学的または電気的な性質を有し、光電子デバイス材料として注目されている。しかしながら、こうしたポリマー主鎖のSi-Si、Ge-GeやSn-Snといった結合は化学的に変性しやすく、また紫外線の照射によって比較的容易に酸化されてしまうため、耐久性が弱い。また、これらのポリマーは機械的強度も低いことが多く、デバイス材料として用いる際に大きな問題となっている。

【0003】こうした耐久性の低さを改善するため、例えば特開平4-363327号公報などには、ポリシランなどのポリマー側鎖に導入した極性基どうしを反応させて架橋させることにより三次元化する方法が開示されている。このように架橋によって三次元化すると、機械的強度が増大するとともに、ポリマー主鎖が三次元ネットワーク中で固定されるため主鎖切断が起りにくくなり、化学的、熱的または光学的な耐久性が向上する。しかしながらこれまで、こうした架橋体の架橋密度は十分高くないために、ポリマー主鎖の三次元ネットワーク中の固定が十分ではなく、耐久性の向上は満足できるものではなかった。

【0004】ポリシランなどの耐久性を向上させるためには、架橋体の架橋密度を高めて稠密な三次元ネットワークを形成させることが有効である。こうした三次元ネットワークを形成する物質としては、例えばガラスがよく知られており、ガラスの三次元ネットワーク中にポリシランなどのポリマーを化学的な結合を通じて固定することができれば、ポリマーの耐久性の大幅な向上が期待される。この際、こうした特性の向上には、ポリマーがガラスマトリックス中に十分相溶し、相分離しないことが重要である。

【0005】従来、例えば特開平1-183420号公報には、ガラス中にポリシランやポリゲルマンを混合した例が開示されている。このガラス材料は、ガラスゾル液に、非極性のポリシランやポリゲルマンの粉体を混合したり、非極性のポリシランやポリゲルマンと極性のポリシロキサンとのブロック共重合体を混合して調製されたものである。しかし、前者のように粉体を混合する場合には当然相分離を起こし、後者のようにブロック共重合体を使用した場合でもガラスマトリックスが極性であるのに対して共重合体のポリシラン部分が非極性であるためにやはり相分離を起こすため、三次元ネットワーク中への固定効果が弱い。

【0006】また、USP5130397や特開平5-105766号公報には、ポリシランなどのポリマーとケイ酸ガラスとの共重合体が開示されている。しかし、これらはいずれも主にポリマー主鎖の両端部のみでガラスマトリックスに結合しているにすぎず、またポリマー自体が非極性であるためやはりガラスマトリックスへのポリマーの固定効果が弱く、特性の向上が十分とはいえ

なかった。

【0007】また、シロキセン化合物はケイ素連鎖がシロキサン結合で相互に架橋された構造を有するといわれている。しかし、このシロキセン化合物は溶液などに溶解することができないため、例えば薄膜などに成形して素子に応用することができない。シロキセン化合物を加圧プレスすることによって錠剤に成形した例はあるが、このような錠剤は本質的に粉末を単に押し固めただけのものであるため、不均一で脆く実用的でない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したようにポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンなどのポリマーは化学的、光学的な耐久性が低く、またこれらのポリマーをガラス中に分散させた材料においてもポリマーが非極性なためガラス中で相分離を起こし、耐久性の向上が十分ではなかった。

【0009】本発明の目的は、ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンなどのポリマーが高い架橋密度で稠密な三次元ネットワークを形成した状態で固定され、耐久性が高く、これらのポリマーが本質的に有している光学的、電気的な性質を十分に発現でき、しかも均一な薄膜などの成形体を容易に作製することが可能な複合材料を提供することにある。本発明の他の目的は上述した複合材料を容易に製造できる前駆体を提供することにある。本発明のさらに他の目的は上述した複合材料を構成要素として含む発光素子、電子写真感光体、非線形光学素子およびレーザー素子などのデバイスを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明のガラス複合材料は、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に架橋されており、電圧/膜厚比を $10^6$  V/cmに設定して円平板電極法(JIS C2151)で測定された体積抵抗率が $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とするものである。

【0011】本発明の他のガラス複合材料は、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、かつ220~1200 nmの波長範囲の光に対してコヒーレンスを保持する成形体であることを特徴とするものである。

【0012】本発明のさらに他のガラス複合材料は、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこ



これらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 27 \sim 30$ 、 $46 \sim 49$ 、 $55 \sim 58^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であることを特徴とするものである。

【0013】これらのガラス複合材料に関しては、鉛筆引っかき試験法(JIS K5401)による表面硬度が3B以上であることが好ましい。

【0014】本発明のガラス複合材料では、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、このポリマー鎖を構成する一置換あるいは二置換のSi、GeあるいはSn原子上にて、金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に架橋されている。ここで、ガラスマトリックスとの架橋点となるSi、GeあるいはSn原子は、主鎖上にあるものに限らず、例えば分枝鎖上にある場合も含む。

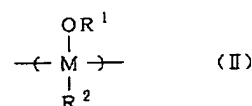
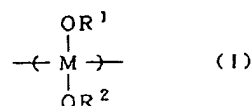
【0015】本発明のガラス複合材料は、(A)ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、ポリマー側鎖に導入された極性基を介して、金属酸化物からなるガラスマトリックスと化学的に架橋した構造のものでよいし、(B)ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、ポリマー鎖に直接結合した酸素原子によって互いに架橋し、この酸素原子を介してのケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子間の結合がガラスマトリックスを形成している構造のものでよい。

【0016】本発明のポリマー組成物は上述したガラス複合材料の前駆体であり、側鎖に水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アンモニウム基、イミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ニトロ基、チオール基、チオエーテル基、チオエステル基、カルバメート基、スルホン基、スルホキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基およびヨード基からなる群より選択される少なくとも1種の極性基が導入された、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマーと、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属水素化物からなる群より選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とするものである。

【0017】本発明の他のポリマー組成物は、下記一般式(I)または(II)

【0018】

【化4】

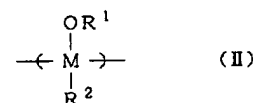
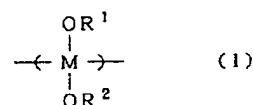


10 (上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  の炭素数は1~15である。)で表される繰返し単位を有するポリマーと、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属水素化物からなる群より選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とするものである。

20 【0019】本発明のポリマー化合物は上述したガラス複合材料の前駆体であり、下記一般式(I)または(II)

【0020】

【化5】



30

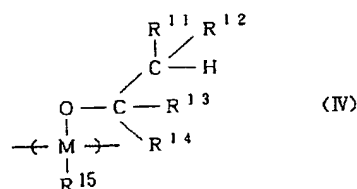
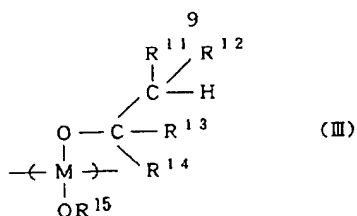
40

(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、 $\text{R}^1$  および $\text{R}^2$  の炭素数は1~15である。)で表される繰返し単位を有することを特徴とするものである。なお、上述したように、このポリマー化合物は、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物あるいは金属水素化物と併せて前駆体組成物として用いることも可能である。

【0021】上記一般式(I)または(II)で表される繰返し単位を有するポリマーは、下記一般式(III)または(IV)

【0022】

【化6】



(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>15</sup>は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、R<sup>14</sup>は置換または非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、R<sup>11</sup>~R<sup>15</sup>の炭素数は1~15である。)で表される繰返し単位を有するものであることが特に望ましい。

【0023】本発明の含窒素複合材料は、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、有機または無機マトリックスとを有し、前記ポリマー鎖がポリマー主鎖上のSi、GeまたはSnに直接結合した窒素原子を介して、前記有機または無機マトリックスで化学的に架橋されていることを特徴とするものである。

【0024】本発明の含窒素複合材料としては、より具体的には、(C)ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、例えばアニリン樹脂、ポリアニリンもしくはポリピロールまたはこれらの混合物もしくは共重合体からなる有機マトリックスとを有し、ポリマー主鎖上のSi、GeまたはSn原子と有機マトリックス中の窒素原子とが直接結合を形成して架橋した構造でもよいし、(D)ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属-窒素-金属結合を含有し網状構造をなす無機マトリックスとを有し、ポリマー主鎖上のSi、GeまたはSn原子と無機マトリックス中の窒素原子とが直接結合を形成して架橋した構造でもよいし、(E)ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、ポリマー鎖上のSi、GeまたはSn原子に直接結合した窒素原子を介して相互に化学的に架橋して、M-N-M(MはSi、GeまたはSn原子)結合を含有する無機マトリックスを形成した構造でもよい。

【0025】本発明の発光素子は、1対の電極間に発光

層を有する発光素子において、前記発光層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、M原子(ただし、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種)の4本の結合手が全てM-M結合を形成するM原子がM原子組成比で10%未満であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0026】本発明の他の発光素子は、1対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する発光素子において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0027】これらの発光素子においては、ガラス複合材料が、原子組成比で0.1%以上のC原子を含有するものであることが好ましい。

【0028】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0029】本発明の非線形光学素子は、非線形光学現象発生部と光導波部とを有する非線形光学素子において、少なくとも前記非線形光学現象発生部が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線回折により2θ=20~60°の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0030】本発明のレーザー素子は、レーザー媒質と、このレーザー媒質を介して対向配置された1対のミラーからなる共振器と、前記レーザー媒質を励起するた

めの励起手段とを有するレーザー素子において、前記レーザー媒質が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0031】なおこれらの光電子デバイスにおいては、上述したような体積抵抗率、コヒーレンスおよびシリコン結晶、ゲルマニウム結晶またはスズ結晶のピーク比を満足することが望ましいが、これらをすべて満足する必要があるわけではなく、例えば電子写真感光体における電荷輸送層では体積抵抗率が $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えても、実用上何ら差し支えない。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。なお以下の説明では簡略化のために、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体を、ポリシラン類と総称する場合がある。

【0033】本発明のガラス複合材料は、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、金属-酸素-金属の結合を有し網状構造をなすガラスマトリックスで架橋されたものである。上述したように、このガラス複合材料は、(A)ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、ポリマー側鎖に導入された極性基を介して、金属酸化物からなるガラスマトリックスと化学的に架橋した構造のものでよいし、(B)ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、ポリマー鎖に直接結合した酸素原子によって互いに架橋し、この酸素原子を介してのケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子間の結合がガラスマトリックスを形成している構造のものでよい。

【0034】まず、上記(A)の構造を有するガラス複合材料について説明する。この構造を有するガラス複合材料は、例えば側鎖に水酸基、アルコキシル基、アミノ基、アンモニウム基、イミノ基、カルボニル基、カルボキシル基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ニトロ基、チオール基、チオエーテル基、チオエステル基、カルバメート基、スルホニル基、スルホキシ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基からなる群より選択される少なくとも1種の極性基が導入されたポリシラ

ン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマーと、金属アルコキシドなどの金属酸化物ゾル形成物質とを含有する前駆体組成物を用い、ゾルーゲル法などにより製造される。

【0035】原料の一分であるポリシラン類は、側鎖に上述した極性基を有するものであれば、どのようなものであってもよい。したがって、ポリマー主鎖がポリシラン、ポリゲルマンまたはポリスタナンの単独重合体からなるものでもよいし、これらの共重合体からなるものでもよい。また、ポリマー主鎖がこれらのポリマーとこれら以外のポリマー例えばポリシロキサン(シリコーン)、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステルなどとのブロック共重合体からなるものでもよい。またポリマー鎖の形態は、一次元鎖、分岐鎖、ラダー状、三次元鎖のいずれでもよい。ただし、三次元鎖はポリシラン類の主鎖がそれ自体でからまった状態であるので、架橋が十分に行なわれにくい可能性があるため、三次元鎖以外の形態であることが好ましい。重合度についても特に限定されないが、主鎖におけるSi、Ge、Snなどの原子の連鎖個数nが6~100000であることが好ましく、さらには10~10000であることがより好ましい。この理由は、nが小さすぎるとポリシラン類本来の機能発現が妨げられ、逆にnが大きすぎると溶媒に対する溶解性が低下してガラス複合材料の調製が困難になるからである。

【0036】また、ポリシラン類として環状構造を主鎖構造に持つ環状ポリシラン類を用いることもできる。特に5員環や6員環の環状ポリシラン類は結合角などの関係から環状構造自体が安定である。こうした安定な環状構造体が更に架橋によって強化されることによって、従来にない耐久性を有するポリシラン類が得られる。更にこうした比較的小員環の環状化合物や例えばオクタシラキューバン類のような直方体状の環状構造を有するポリシラン類が相互に金属酸化物の網目構造で架橋されると、環のひずみにより金属酸化物中に非常に微細なエネルギー準位の異なる0次元的なポリシラン類が分散された構造体となる。こうした構造体は量子細点(quantum dot)を形成し、これに起因する非線形光学効果などの様々な特異な量子効果を示し、非常に有効である。このような環状または直方体状のポリシラン類を用いる場合には、必ずしも上述した連鎖個数nの範囲に限定されるものではない。

【0037】ポリシラン類の側鎖に導入される極性基としては、より具体的には以下のようなものが挙げられる。

【0038】

【化7】

水酸基  $-\text{OH}$ 、アルコキシ基  $-\text{OR}$ 、

アミノ基  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NHR}_2$

アンモニウム基  $-\text{NR}_3^+$ 、イミノ基  $-\text{N}=\text{C}-\text{R}$

カルボニル基  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{H}$ 、 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}$

カルボキシ基  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OR}$

アミド基  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NHR}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NR}_2$

イミド基  $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}=\text{R} \\ \diagdown \text{C}=\text{R} \\ \text{C} \end{array}$

ウレタン基  $-\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ 、 $-\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NHR}$ 、 $-\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NR}_2$ 、  
 $-\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ 、 $-\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NHR}$ 、 $-\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NR}_2$

ニトロ基  $-\text{NO}_2$

チオール基  $-\text{SH}$ 、チオエーテル基  $-\text{SR}$

チオエステル基  $-\text{S}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{R}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{SR}$

スルホニル基  $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{S}}}-\text{R}$ 、スルホキシ基  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{S}}}-\text{R}$

フルオロ基  $-\text{F}$ 、クロロ基  $-\text{Cl}$ 、ブロモ基  $-\text{Br}$ 、

ヨード基  $-\text{I}$

(上記置換基中のRは置換または非置換のアルキル基、  
アリール基、アラルキル基およびシリル基から選択さ  
れ、同種でも異種でもよい。)

また、これらの極性基を有するポリシラン類としてはよ

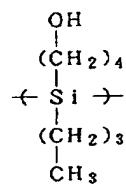
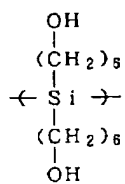
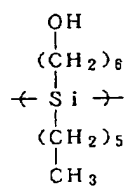
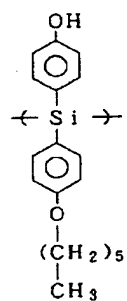
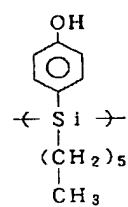
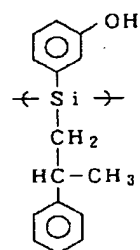
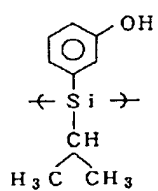
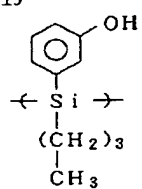
り具体的には以下のようなものが挙げられる。

30 【0039】

【化8】

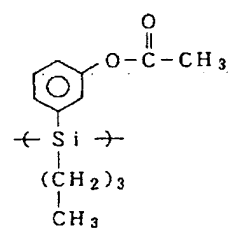
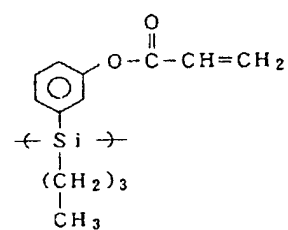
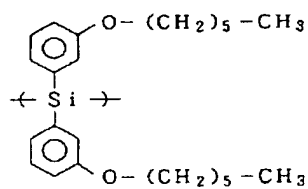
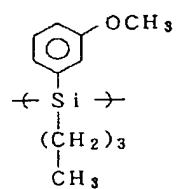
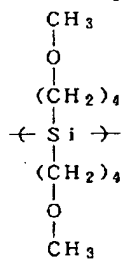
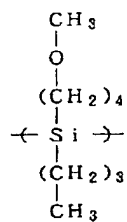
(9)

15



【0040】

\* \* 【化9】



【0041】

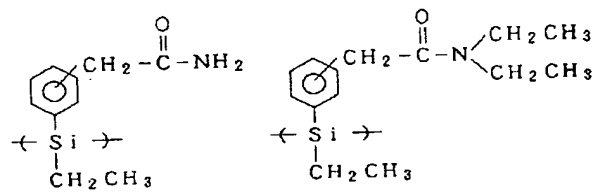
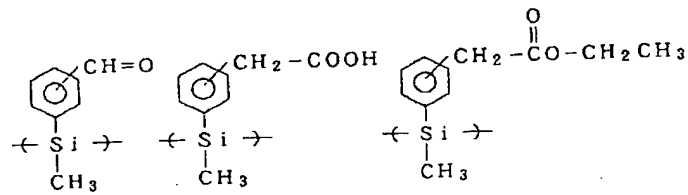
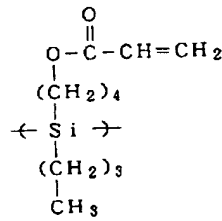
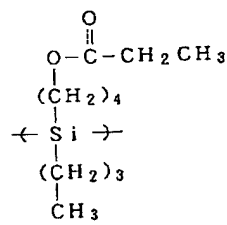
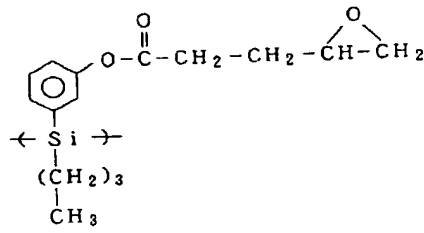
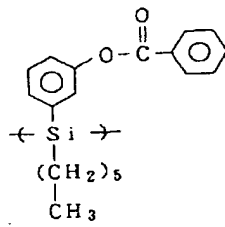
【化10】

(10)

特開平 8-295537

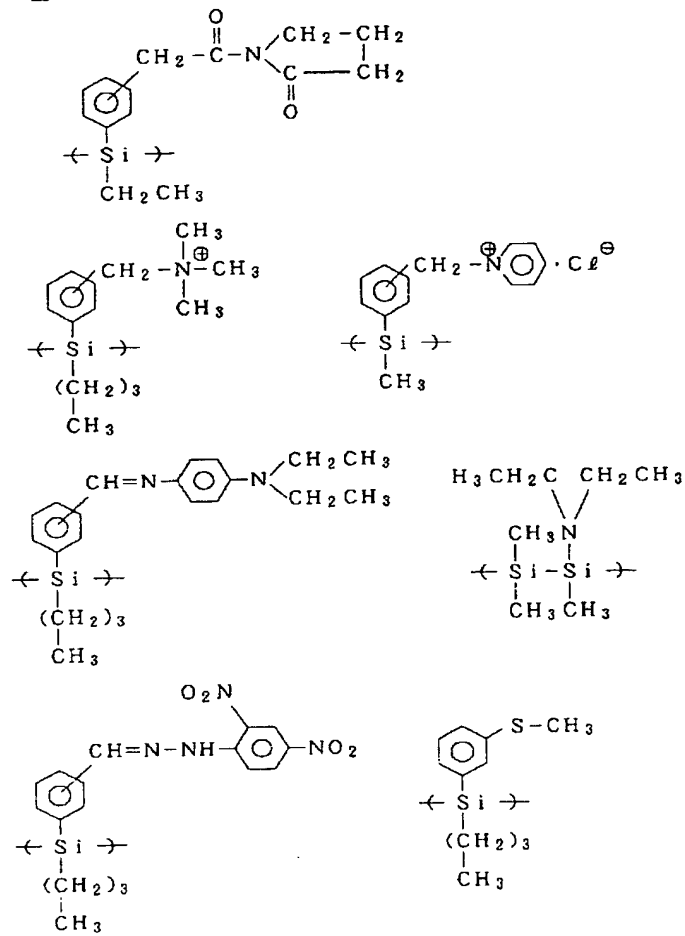
17

18



[0042]

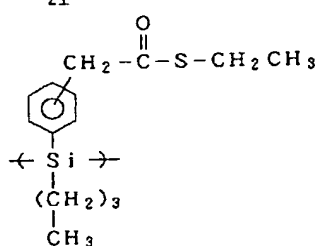
[化11]



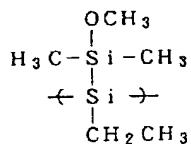
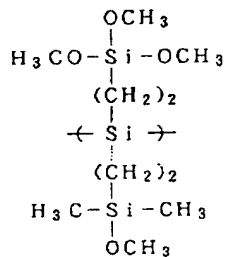
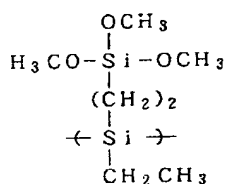
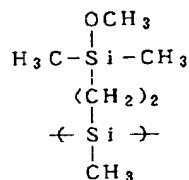
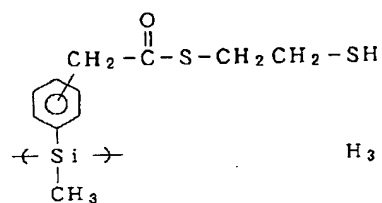
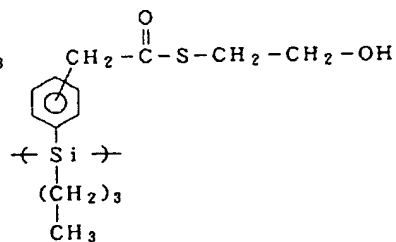
【0043】

【化12】

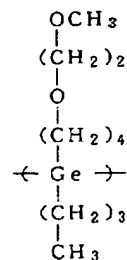
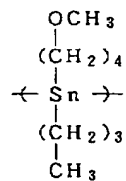
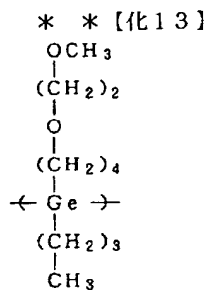
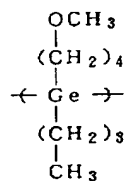
21



22



[0044]



ただし、ポリマー鎖のガラスマトリックスへの固定効果をより強力にするためには、反応に寄与する官能基がポリマー鎖に直接結合しているものが望ましい。特に、アルコキシ基、チオエーテル基、アミノ基、カルボキシ

基、スルホキシル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などは、Si、Ge、SnなどのM原子に直接結合することによって脱離能が高まり、金属酸化物マトリックスとポリシラン類との共有結合を容易に生成



することになる。なかでも、アルコキシ基、チオエーテル基、アミノ基などは、反応後の副生成物として酸などが生じず、後処理の容易なため有用である。また、官能基がアルキル基などのスペーサーを介してポリマー鎖に結合している場合でも、スペーサーはなるべく短いものか、剛直なものであることが望ましい。また、全ポリマー側鎖における官能基の導入率も特に限定されないが、十分な固定効果を得るためには、官能基の導入率が5%以上、より好ましくは15%以上、さらに好ましくは50%以上、最も好ましくは90%以上であるものがよい。

【0045】原料の他の成分である金属酸化物ゾル形成物質としては、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物、金属水素化物、硝酸塩や硫酸塩等の無機塩等が挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、適宜混合してもよい。

【0046】金属アルコキシドとしては、Ge, Sn, Pb, Al, Ga, As, Sb, Bi, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Na, K, Li, Ca, Mg, Ba, Srなどのアルコキシドが挙げられる。具体的には以下の様なものが挙げられる。LiOCH<sub>3</sub>, NaOCH<sub>3</sub>, Cu(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Ba(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Zn(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ga(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Y(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ge(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Pb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, VO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ta(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, W(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>, La(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Nd(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Si(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Si(t-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ti(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Al(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, La[Al(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Mg[Al(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Mg[Al(sec-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Ni(i-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>Zr[Al(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, Ba[Zr<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>などである。これらは必要に応じて適宜混合して用いられる。なお、ポリマー鎖とガラスマトリックスとを互いに化学的に架橋させるためには、2価以上の金属原子のアルコキシドなどが配合されることが好ましい。

【0047】なお、アルコキシ基のほかに、アルキル基やアリール基などの置換基を有するアルコキシドを用いてもよい。具体的には以下のようなものが挙げられ

る。ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、トリブチルチンエトキサイド、トリブチルチンメトキサイド、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどである。

【0048】また、金属水酸化物、金属ハロゲン化物、金属水素化物としては上記金属のそれぞれの化合物が挙げられ、非置換であってもアルキル基やアリール基などの置換基を有するものであってもよい。また例えばメチルジクロロシランのようなハロゲン化物であり、かつ水素化物であるようなものでもよい。具体的には以下のようなものが挙げられる。ジメチルジヒドロキシシラン、ジエチルジヒドロキシシラン、ジフェニルジヒドロキシシラン、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、テトラクロロチタン、トリクロロアルミニウム、カルシウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、リチウムアルミニウムハイドライド、リチウムボロハイドライド、リチウムトリ-tert-ブチルアルミニウムハイドライド、リチウムトリ-sec-ブチルボロハイドライド、マンガンニズ(II)ボレート、ポタシウムボロハイドライド、ソジウムビフルオライド、ソジウムボロハイドライド、ソジウムジヒドロビス(2-メトキシエトキシ)アルミネート、ソジウムテトラヒドロボレート、チタニウムハイドライド、トリブチルチンハイドライド、ジルコニウムハイドライド、シラン、メチルシラン、エチルシラン、イソプロピルシラン、フェニルシラン、ジメチルシラン、ジエチルシラン、ジフェニルシランなどである。なおここでは、ハロゲン化物として塩化物を例示したが、対応する臭化物、ヨウ化物なども良好に適用できる。

【0049】金属キレート化合物としては上記金属のアセチルアセトナート等の1,3-ジカルボニル化合物を配位子に有するものなどが用いられ、具体的には以下のようなものが挙げられる。トリス(アセチルアセトナ

ト) アルミニウム、トリス(エチルアセトアセタト)アルミニウム、トリス(サリチルアルデヒダト)アルミニウム、インジウムアセチルアセトネート、亜鉛アセチルアセトネート、銅アセチルアセトネート、白金アセチルアセトネートなどである。

【0050】金属カルボン酸塩としては例えば酢酸塩などが用いられ、具体的には以下のようなものが挙げられる。酢酸バリウム、酢酸銅(Ⅰ)、酢酸リチウム、酢酸マグネシウム、酢酸鉛、シュウ酸バリウム、シュウ酸カルシウム、シュウ酸銅(Ⅰ)、シュウ酸マグネシウム、シュウ酸スズ(Ⅰ)、シュウ酸イットリウム、ステアリン酸イットリウムなどである。

【0051】金属無機塩としては、硝酸塩、オキシ塩化物などが用いられ、具体的には例えば以下のようなものが挙げられる。硝酸イットリウム、硝酸ニッケル、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ塩化アルミニウムなどである。

【0052】また、ガラスマトリックス形成材料として、金属アルコキシドなどに加えて、ほう砂などのほう酸塩やリン酸塩などの酸化物塩；造膜補助剤などとしてエポキシ樹脂、ポリイミド、メラミン樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂といった有機ポリマーなどを添加してもよい。さらに本発明では、ベルヒドロポリシラザンのようなポリシラザン類を用いることで、ケイ素酸化物を形成することもできる。

【0053】上記の組成物中におけるポリシラン類の配合量は特に限定されないが、一般的には重量組成比で0.1~80%程度に設定される。この理由は、ポリシラン類の配合量が少なすぎるとガラス複合材料全体として見た場合、ポリシラン類に特有の機能が発現されにくくなり、逆にポリシラン類の配合量が多すぎるとガラスマトリックス部分が少ないため十分なポリマーの固定効果が得られず、また酸素ガスなどに対するガスシールド効果が低くなるため、含有するポリシラン類の耐久性が低下してしまうからである。より好ましいポリシラン類の配合量は5~70%、さらには30~60%である。ただし、ここで上記一般式(Ⅰ)または(Ⅰ')で表される繰り返し単位を有するポリマーなどが用いられた場合は、この前駆体ポリマー自体が酸素原子を介して架橋することでガラスマトリックスが形成されるので、ポリシラン類の配合量が上述したような範囲内に設定されなくても構わない。

【0054】本発明に係る(A)の構造のガラス複合材料は主にゾル-ゲル法によって製造される。通常、まずアルコールや水-アルコール混合液などの溶媒にポリシラン類および金属アルコキシドを溶解させた溶液を調製し、加熱または触媒の作用により金属アルコキシドを加水分解してゾル液を形成する。このゾル液をガラス板などの基板に塗布したり、注型した後、ゲル化乾燥して所望のガラス複合材料を得る。なお、金属アルコキシドの

溶液からゾル液を調製した後、ポリシラン類を加えて、さらに上記と同様にしてゲル化してもよい。また、ガラス板などの基板にポリシラン類の薄膜を成膜し、これを金属アルコキシドを加水分解するなどして調製したゾル液に浸漬した後、加熱乾燥などの処理により硬化させてもよい。さらには、単にポリシラン類と金属アルコキシドなどを混合し、これを成形した後、加熱などの処理によりゲル化しても構わない。

【0055】上記の触媒としては、アンモニア水、トリアルキルアミン、エタノールアミンなどのアミン；水酸化ナトリウムなどのアルカリ；塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸や、酢酸、シュウ酸などのカルボン酸に代表される有機酸；光酸発生剤；熱酸発生剤が挙げられる。また、これらのアミン、アルカリ、酸のほかに、無水トリメリット酸などの酸無水物、酢酸ナトリウム、オクチル酸亜鉛などのカルボン酸金属塩；過塩素酸アンモニウム、過塩素酸マグネシウムなどの過塩素酸金属塩；アルミニウムアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナトなどの金属キレート化合物；テトラブチルチタネート、ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物；塩化アルミニウム、塩化鉄(Ⅰ)、塩化亜鉛(Ⅰ)などの塩化物を用いてもよい。なおこのとき、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、ボロンなどのアルコキシドは、ガラスマトリックス形成材料として働くほかに、触媒としての作用も併せ持ち、非常に有用である。また、溶媒としては、水、アルコールの他に、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N-メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トリエタノールアミン等の有機溶媒を用いてもよい。

【0056】また、既述した金属アルコキシド以外の金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物、金属無機塩、金属水素化物などを用いた場合も、金属アルコキシドと同等かあるいは類似のゾル-ゲル法などの溶液法や熱分解法などによってやはり金属酸化物マトリックスを形成することができる。またポリ(ジターシャリブトキシシロキサン)のようなシリコーン樹脂を、金属アルコキシドとして用いてもよい。さらに以上のような金属アルコキシドなどを用いたゾル-ゲル法のほかに、ベルヒドロポリシラザンのようなポリシラザン類とポリシラン類との混合物をそのまま、または触媒などの添加物を加えた後に、主に空气中で加熱することによって本発明のガラス複合材料を製造することができる。

【0057】本発明に係る(A)の構造のガラス複合材料においては、金属酸化物からなるガラスマトリックスにポリシラン類の側鎖に導入された極性基が共有結合、イオン結合、配位結合、水素結合、疎水性相互作用などにより化学的に結合して、ポリシラン類のポリマー鎖が

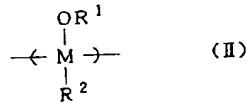
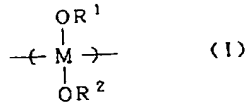
固定され、さらにガラスマトリックスのガスバリア効果によって酸化などが起こりにくくなるため、ポリマー単独の場合と比べて、ポリマー鎖の分解や熱的な変質が抑制され、耐熱性、耐光性が大きく向上するとともに、その機械的強度も増大する。

【0058】次に、上記(B)の構造を有するガラス複合材料は、側鎖として水酸基、アルコキシル基、アセトキシ基などのエステル基、トリフルオロメタンスルホニキ基などのスルホン酸エステル基など、架橋可能な基がポリシラン類の主鎖に直接結合した前駆体ポリマーから

合成される。  
【0059】例えば水酸基あるいはアルコキシル基を有するものとしては下記一般式(I)または(II)

【0060】

【化14】

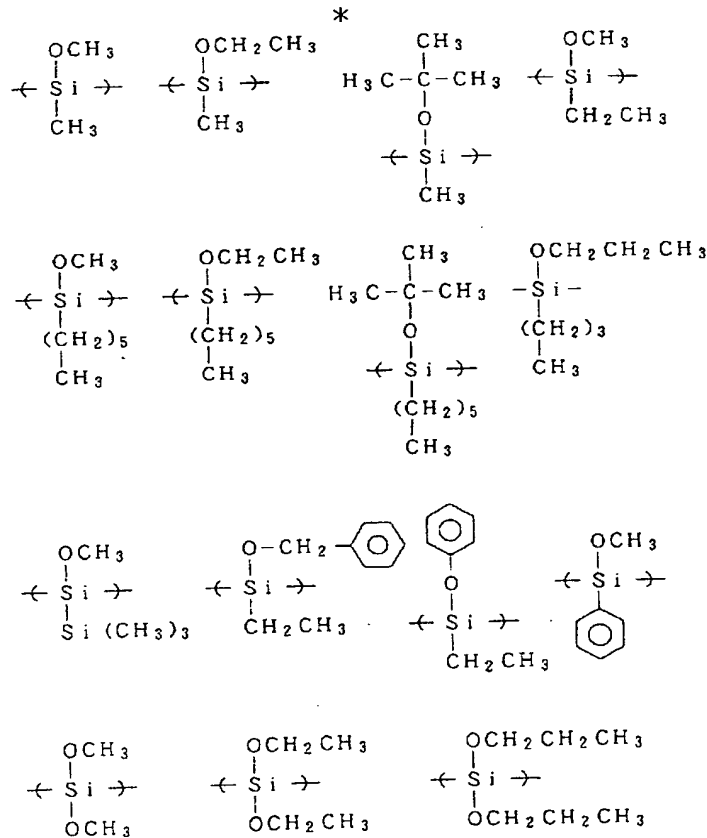


20

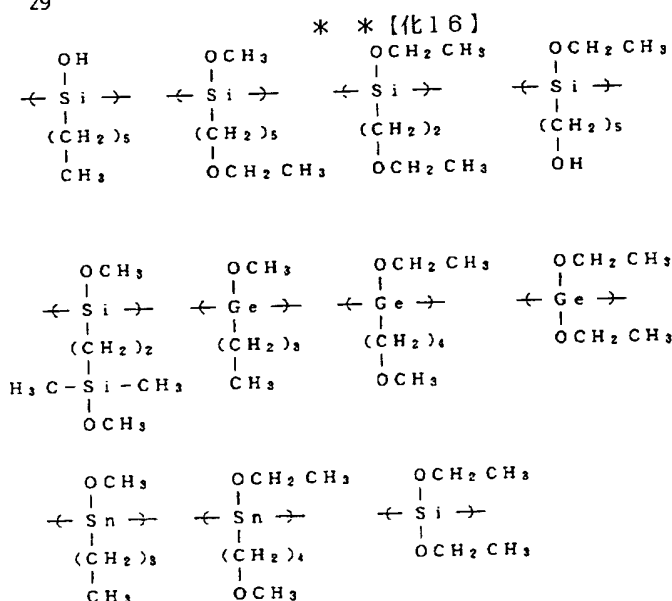
\* (上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよい。なお、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> の炭素数は1~15である。)で表される繰返し単位を有する前駆体ポリマーを用い、側鎖の水酸基あるいはアルコキシル基どうしを脱溶媒縮合させることにより製造される。一般式(I)または(II)で表されるオルガノシラン、オルガノゲルマンまたはオルガノスタナの単独重合体または共重合体は、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子に酸素原子が直接結合した水酸基あるいは置換または非置換のアルコキシル基を有し、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子と水酸基あるいはアルコキシル基との数量比が一般式(I)では1:2、一般式(II)では1:1である反復単位を有するものである。具体的には例えば以下のようなものが挙げられる。

【0061】

【化15】



[0062]



一般式 (I) または (II) で表される繰返し単位を有する前駆体ポリマーは、例えば以下のような方法により製造することができる。なお、ここでは前駆体ポリマーの代表としてポリシラン前駆体ポリマーの製造方法を説明する。(a) 例えば、下記一般式 (S1) または (S2) で表されるジクロロシランを金属ナトリウムや金属リチウムなどとトルエンやエーテルなどの溶媒中で反応させ、ジクロロシランを脱塩縮合させることによって合成することができる。(b) また、K. Matyjaszewskiら、J. Organomet. Chem., 340, 1988, 7に報告されているように、下記一

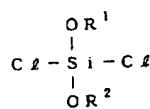
20 般式 (PS1) ~ (PS5) で表されるポリ (ジアルキルシラン) に塩化メチレンなどの溶媒中でトリフルオロメタンスルホン酸などの酸を作用させた後、所望の置換基部位を有するアルコールを反応させることにより合成することもできる。またこの際アルコールの代わりに例えばカルボン酸やカルボン酸塩を作用することによってエステル基を有するポリシラン類も合成することができる。

[0063]

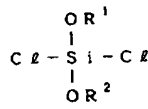
[化17]

(17)

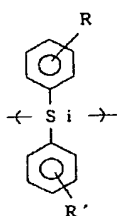
31



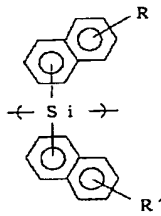
(S1)



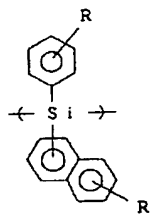
(S2)



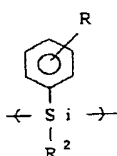
(PS1)



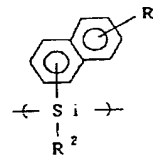
(PS2)



(PS3)



(PS4)



(PS5)

また側鎖にアルコキシ基を有するポリシランは上記の方法他に、(c) K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 42/43, 269-280, 1991に報告されているように、アルコキシ基で置換されたSi, GeまたはSnの四員環などを開環重合させる方法、

(d) アルコキシ基で置換された上記金属M原子のハロゲン化物を用いて電解重合する方法、(e) 壁田ら, *Chem. Lett.*, 835, 1994に報告されているように、金属Mのアルコキシ化物を塩基などの触媒を用いて不均化反応によって重合する方法、(f) Yu-Ling Hsiaoら, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 9779-9780に報告されているように、ポリ(フェニルヒドロシリレン)などのM-H結合を有する樹脂にAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)の作用下にアルデヒドやケトンのようなカルボニル化合物を反応させる方法、などにより合成することもできる。

【0064】なお、上記(A)の構造を有するガラス複合材料の原料であるポリシラン類のうちでも、側鎖の一部にポリマー鎖に酸素原子が直接結合した状態で水酸基(-OH)および/またはアルコキシ基(-OR)が導入されたものを用いると、一般式(I)または(II)で表されるものと同様に上記(B)の構造を有するガラス複合材料を製造することができる。

【0065】一般式(I)または(II)で表されるポリシラン類に関しても、上述した側鎖に極性基を有するポリシラン類と同様に、主鎖が上記のポリマーとこれら

以外のポリマー例えばポリシロキサン(シリコン)、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステルなどとのブロック共重合体からなるものでもよい。またポリマー鎖の形態も、一次元鎖、分岐鎖、ラダー状、二次元シート状鎖、三次元鎖、または5員環、6員環などの環状、もしくはオクタシラキュバンなどの立方体状のいずれでもよい。重合度についても特に限定されないが、主鎖におけるSi, Ge, Snなどの原子の連鎖個数nがやはり6~100000であることが好ましく、より好ましくはnが10~10000、さらには20~5000である。

【0066】一般式(I)または(II)で表されるポリシラン類は、ポリマー側鎖の水酸基、アルコキシ基の縮合反応により分子間または分子内で架橋されて、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子と酸素原子との結合を有する金属酸化物からなるガラス成分を形成することができるので、上記(A)の構造のガラス複合材料を製造する場合のように金属アルコキシドなどのガラスマトリックス形成材料を用いる必要はない。すなわち、本発明に係る(B)の構造のガラス複合材料は、一般式(I)または(II)で表されるポリシラン類を薄膜などに成形した後、加熱または酸性もしくは塩基性の触媒的作用により、側鎖のアルコキシ基どうしを脱溶媒縮合させてガラス化することにより製造できる。なおここでの触媒としては、ゾル-ゲル法によって(A)の構造のガラス複合材料を製造する場合と同様のものが用いられ得る。

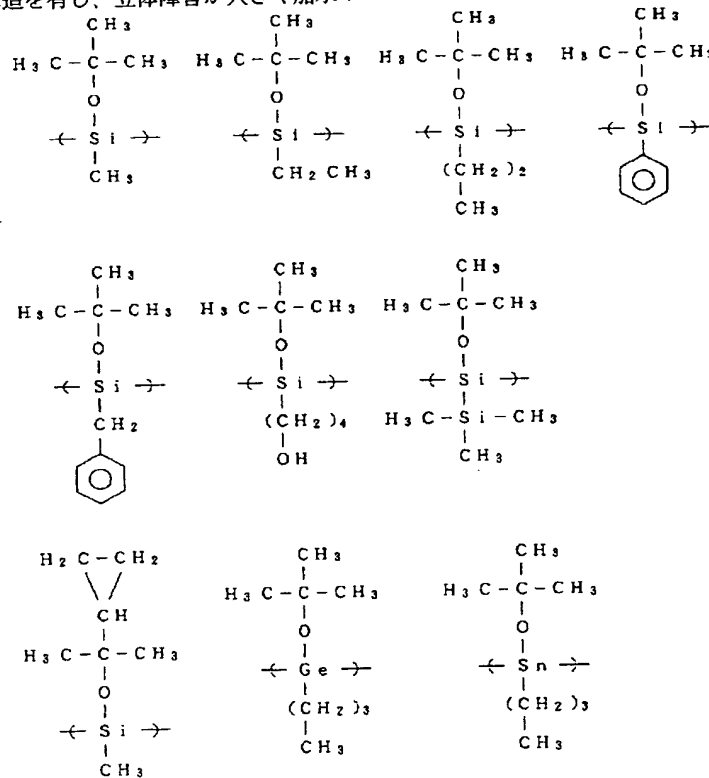
【0067】この場合、前駆体のポリシラン類として、

上記一般式(I)または(II)で示されるもののうちでも、特に上記一般式(III)または(IV)で示されるポリシラン類を用いることによって、より良好に本発明に係る(B)の構造のガラス複合材料を合成することができる。この理由を以下に説明する。すなわち、一般式(I)または(II)で表される繰り返し単位を有するポリシラン類のうち、特にメトキシ基やエトキシ基などのアルコキシル基を有するものは、立体障害が小さいなどの理由から、比較的加水分解の反応性が高い場合が多く、容易に架橋反応を起こさせることができる。しかしその反面、これらのポリシラン類は貯蔵安定性に劣り、取り扱いが難しい。これに対して一般式(III)または(IV)で示されるポリシラン類は、アルコキシル基の部分にターシャリブチルもしくはイソプロピルまたはこれらの誘導体構造を有し、立体障害が大きく加水\*

\* 分解しにくい、ため、貯蔵安定性に非常に優れている。しかも、これらのポリシラン類に酸触媒などを作用させると、容易に酸素-炭素間結合が開裂し、ターシャリブチルもしくはイソプロピルまたはこれらの誘導体の残基が脱離して水酸基が生成し、この水酸基が直ちに他の水酸基と脱水縮合してガラス化する。このためこれらのポリシラン類は、貯蔵安定性に優れていると同時に、いったん活性化されると容易にガラス化するという、潜在性前駆体ポリマーとしての働きを有しており、たいへん有用である。これらのポリシラン類も、上述した方法によって合成することができる。一般式(III)または(IV)で示されるポリシラン類の具体例を以下に示す。

【0068】

【化18】



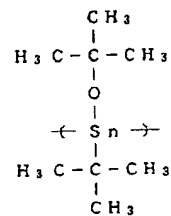
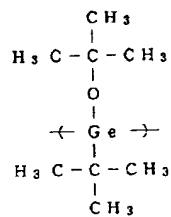
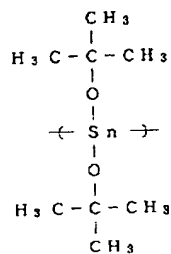
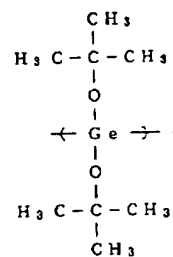
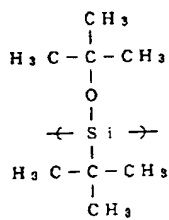
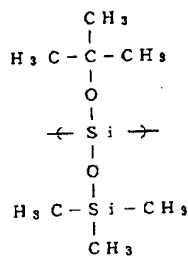
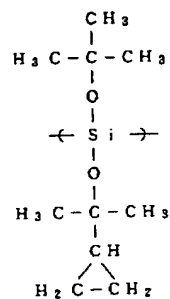
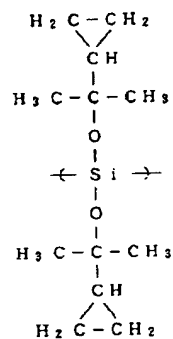
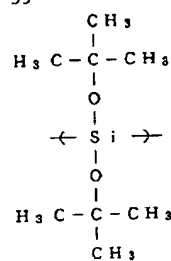
【0069】

【化19】

(19)

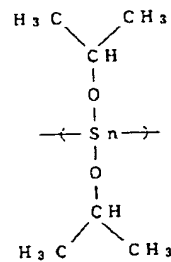
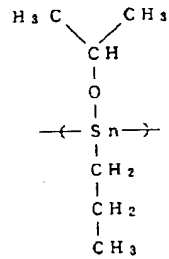
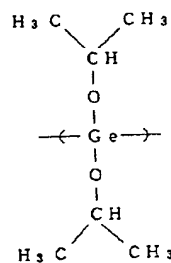
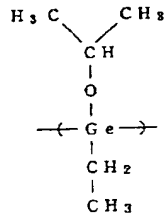
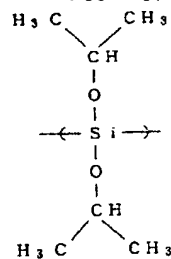
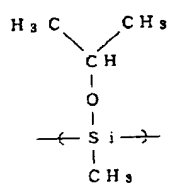
36

35



[0070]

\*30\* [化20]



本発明に係る(B)の構造のガラス複合材料では、ポリ 50 シラン類の主鎖がガラス成分を構成する酸素原子をスベ

ーサとして直接かつ極めて高密度に結合しているため、大きな耐久性の向上が期待される。また、このガラス複合材料は前駆体ポリマーのみを用いて製造できるため、成形性が良好であり、かつポリシラン類の主鎖の含有率が高く機能発現の点でも有利になる。

【0071】さらに、(B)の構造を有するガラス複合材料を製造するには、CVD法を用いてもよい。すなわち、CVD炉内にシリコンや石英ガラスなどの基板を設置し、シラン系ガスを希釈して供給し、これを分解させることにより基板上にポリシラン膜を形成する。ポリシラン膜を形成中または形成した後に、酸素含有ガスを流し、ポリシラン膜中の活性水素を水酸基で置換する。このポリシラン膜を加熱し、ポリシランのポリマー鎖どうしを酸素原子を介して架橋させることにより(B)の構造を有するガラス複合材料を合成することができる。

【0072】この方法において、シラン系ガスとしては、シラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジシラン、トリシランおよびテトラシランならびにこれらの混合ガスが挙げられる。シラン系ガスを希釈するガスとしては、水素、アルゴン、ヘリウム、窒素などが挙げられる。酸素含有ガスとしては、酸素を含む $H_2$ 、 $O_2$ 、不活性ガス(窒素、アルゴン、ヘリウムなど)、水素ガス、もしくは空気、またはこれらの混合ガスが挙げられる。酸素含有ガス中の酸素の含有量は30%以下であることが好ましい。また、架橋時の加熱温度は、ポリシランに導入された2つの水酸基が脱水反応を起こして $Si-O-Si$ 結合を形成することが可能な温度例えば60℃以上で、ポリシランのポリマー鎖が分解しない温度以下に設定される。

【0073】このようにCVD法によりガラス複合材料(酸素架橋ポリシラン)を合成するプロセスは、半導体製造プロセスに組み込むことができる。したがって、酸素架橋ポリシランの発光機能を利用した光学デバイスと半導体デバイスとを集積して光-電子集積回路を形成することができる。また、CVD法を用いれば、液相合成の場合と比較して大量生産によるコスト低減に有利であり、不純物の混入の問題が少ない点でも優れている。

【0074】以上において説明した本発明に係る(A)および(B)の構造を有するガラス複合材料の効果をまとめて説明する。本発明のガラス複合材料では、ポリマー鎖の架橋部位はその周囲のガラスマトリックスにより堅固に保持されているため、ポリマー鎖の一部が光などのエネルギーによって切断されたとしても再び結合することが可能である。このようにポリシラン類のポリマー鎖の固定効果が高められているため、耐光分解性、耐熱分解性、耐化学的分解性が高い。また、特にポリシラン類の主鎖どうしが $M-O-M$ 結合を形成して架橋している場合には、酸素原子の橋渡しによってポリシラン類の主鎖の共役が架橋体全体に広がる。このため、電気的にはキャリア移動度が向上して電気伝導度が良好とな

り、光学的には光発光(PL)および電界発光(EL)の強度が高く、ポリマー主鎖におけるSi、Ge、Snの連鎖個数や架橋度に応じて発光波長がシフトするなどの効果も得られる。また、本発明のガラス複合材料ではポリシラン類の含有率が高い場合でも、ポリシラン類のポリマー鎖の固定効果が高いことから、上記のような電気的・光学的特性の発現に有利になる。一方、例えば従来知られているポリシラン類をケイ酸ガラス中に混合・複合化させたポリシラン-ガラス複合材料では、絶縁体であるケイ酸ガラスマトリックスの割合が非常に多く、ポリシラン主鎖の架橋も十分ではないため、本発明のガラス複合材料のような効果を得ることはできない。

【0075】本発明のガラス複合材料において、上記の効果をj得るためには、ポリマー鎖が金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されていることが好ましい。上述したように、前駆体ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であれば、ポリシラン類のポリマー鎖とガラスマトリックスとの相分離を防止できる。また、ポリマー鎖の固定効果をより高めるためには、架橋点は5箇所以上、さらには10箇所以上であることが好ましい。ただし、架橋度に関しては、架橋度が低く溶媒に極めて溶解しやすい状態から、溶媒への溶解性を保持しているが架橋度が非常に高く高硬度で十分な機械的強度を有し成形体として用いることができる状態まで、用途に応じて広い範囲にわたって選択することができる。そして、こうした架橋体は成形後に、さらに架橋度を高めることによって溶媒に不溶な、すなわち耐溶媒性に優れた成形体にすることも可能である。なおこのようなポリマー鎖上の架橋点の個数は、前駆体ポリマーにおける官能基の反応率を算出することで容易に分析され得る。

【0076】次に、本発明に係るガラス複合材料が耐久性を高めながら、優れた光学的・電気的特性を発現するうえで満たすべき物性について、特に従来知られているシロキセン材料と比較しながら、各種素子への応用を考慮に入れて説明する。

【0077】従来知られているシロキセン化合物はケイ素の連鎖が酸素原子によって架橋された構造を有しているとされているが、溶媒に不溶であるため、粉末を加圧成形してベレットに成形した例があるにすぎない。このようなベレットは本質的に粉末が固まっただけのものであり、多数の粒界が存在する。このように多数の粒界が存在すると電気伝導度が著しく低下する。また、シロキセン化合物のベレットは光学的に無視できない大きさの粒界が存在するため、この材料中を通過する光は散乱されやすく、特定波長の光に対してコヒーレンスを保持できない。また、シロキセン化合物はシリコン微結晶を含み、架橋されたポリシラン類のポリマー鎖とシリコン微結晶ではそれぞれの励起エネルギーが異なるため、シリコン微結晶によるエネルギー準位が形成される。この結



果、シロキセン化合物をレーザー媒質のようなPL材料として用いた場合には、シリコン微結晶が無発光準位を形成したり所望の波長とは波長の異なる蛍光を発光するため、PL効率を低下させる原因となる。同様に、EL材料として用いた場合には、シリコン微結晶が無発光準位を形成したり、キャリアーをトラップしてキャリアーの輸送効率を低下させるため、EL効率を低下させる原因となる。さらに、4本の結合手が全てSi-Si結合を形成している結晶性の高いSi原子は、ホール・電子対発光に対する非発光中心として作用するため、EL効率を低下させる原因となる。また、非線形光学材料として用いる場合は、シリコン微結晶が励起光を吸収して光波長変換効率が低下する傾向がある。

【0078】これに対して本発明のガラス複合材料においては、例えばシロキセン化合物に含まれるシリコン微結晶など、電気的・光学的特性の発現を阻害する要因となるものがほとんど存在しない点で優れている。以下、このような阻害要因に関連する、体積抵抗率、コヒーレンス、シリコン微結晶、ゲルマニウム微結晶およびスズ微結晶の含有率あるいは4本の結合手が全てM-M結合を形成しているM原子の含有率などの個々の物性についてさらに詳細に説明する。

【0079】(体積抵抗率)本発明のガラス複合材料は、ポリシラン類のポリマー鎖の共役が広がっているように均一で粒界がほとんど存在しないため、高い電気伝導度を有する。このことはJIS C2151記載の円平板電極法に準じて測定される体積抵抗率が低いことで示される。円平板電極法の測定に供する試料の膜厚は、0.02~0.1 $\mu$ m、さらに0.05~0.1 $\mu$ mとすることが好ましい。また、印加電圧を試料の膜厚に応じて、1V以上、好ましくは2V以上、さらに好ましくは5V以上、最も好ましくは10V以上として電圧/膜厚比すなわち電界強度を10<sup>5</sup> V/cmに設定する。電極の大きさは基本的にはJIS C2151の記載に従うが、試料片の形状、大きさに応じて電極の大きさを多少変更する場合がある。電極の材質に関しては、正極としてITOなど、負極として金、銅、アルミニウムなどを用いる。すなわち、負極が正極よりも仕事関数が小さい組み合わせを用いることが好ましく、正極としてITO、負極としてアルミニウムの組み合わせが最も好ましい。本発明のガラス複合材料は、これらの条件での測定により3 $\times$ 10<sup>5</sup>  $\Omega$ ·cm以下の体積抵抗率を有する。体積抵抗率は1.5 $\times$ 10<sup>5</sup>  $\Omega$ ·cm以下、さらに8 $\times$ 10<sup>5</sup>  $\Omega$ ·cm以下、さらに6 $\times$ 10<sup>5</sup>  $\Omega$ ·cm以下、さらに4 $\times$ 10<sup>5</sup>  $\Omega$ ·cm以下であることが好ましい。

【0080】(コヒーレンス)本発明のガラス複合材料中は散乱の原因となる光の波長以上の粒径を有する粒子や粒界がなく光学的に均一であるため、300~800nmの波長範囲の光に対してコヒーレンスを保持する。ポリシラン類の吸収、発光などの光学的特性を考慮する

と、コヒーレンスを保持する波長範囲は280~900nm、さらには220~1200nmであることが好ましい。この条件は、光学的な応用全般にわたって重要になる。

【0081】コヒーレンスの保持は、ヘイズ率で20%以下であることによって達成される。この値は好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは3%以下であることが望まれる。ヘイズ率は、試料が薄膜の場合にはその表面に垂直に光を入射させたときの値、それ以外の成形体の場合には例えばEL発光における出射光などのように、成形体を素子として利用した際に成形体から出射または成形体に入射する光軸に平行な光線を入射させたときの値で評価される。

【0082】(シリコン微結晶などの含有率)上述したようにシロキセン化合物はシリコン微結晶を含有するため、Cu管球をX線源とするX線回折により例えば2 $\theta$ =28.4、47.3、56.1°付近にシリコン微結晶に起因するシグナルが観測される。またゲルマニウム結晶やスズ結晶では、その結晶形によっても異なるが、Cu管球をX線源とするX線回折により、例えばそれぞれ2 $\theta$ =27.3、45.3、53.7°および2 $\theta$ =23.7、34.2、46.4°付近にシグナルが観測される。これに対して本発明のガラス複合材料はシリコン微結晶やゲルマニウム結晶、スズ結晶をほとんど含まず、Cu管球をX線源とするX線回折により2 $\theta$ =20~60°の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下である。例えば、ポリシランとガラスマトリックスとを互いに化学的に架橋させてなるガラス複合材料では、X線回折において2 $\theta$ =27~30、46~49、55~58°の範囲にピークが観測されるシリコン微結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下となる。シリコン微結晶、ゲルマニウム微結晶およびスズ微結晶に起因するシグナルの面積は、全シグナルの面積の0.1%以下、さらに0.01%以下であることが好ましい。ただしここでの全シグナルの面積は、2 $\theta$ =20~60°の範囲におけるシグナルの合計面積ではなく、2 $\theta$ が0°を超える全範囲における全シグナルの合計面積とする。この条件は、非線形光学素子、レーザー素子などへの応用において、光波長変換効率、PL効率などを向上させるうえで特に重要になる。

【0083】さらに本発明のガラス複合材料においては、シリコン微結晶、ゲルマニウム微結晶、スズ微結晶の含有量を抑えたうえで、4本の結合手が全てM-M結合を形成している結晶性の高いM原子の含有率が原子組成比で10%未満に設定されることが好ましい。このようなM原子は、XPS、固体NMRなどの測定により定量することができる。この条件は、特にEL素子への応用においてEL効率を向上させるうえで重要になる。

【0084】また、本発明のガラス複合材料を各種素子に応用することを考慮した場合、硬化物さらには薄膜などの所定形状の成形体として素子に組み込む必要がある。このため、十分な硬度を有し、かつ成膜する際に実用的な溶媒可溶性を有することが好ましい。これらの性質に関連して、表面硬度およびC原子含有率について説明する。

【0085】（表面硬度）本発明のガラス複合材料を硬化物として用いる場合、その表面硬度は鉛筆引っかき試験法（JIS K5401）で3B以上であることが好ましい。表面硬度はB以上、さらに1H以上、さらに2H以上、さらに4H以上、さらに6H以上であることが好ましい。これらの条件を満たすためには、ポリマー側鎖における架橋可能な官能基の20%以上の部位で架橋していることが要求される。架橋部位は架橋可能な官能基の30%以上、さらに50%以上、さらに80%以上、さらに90%以上であることが好ましい。本発明では、このようにポリマー側鎖における官能基の反応率を高め、架橋密度を増大させることで、特に耐久性の優れたガラス複合材料を得ることができる。

【0086】なおこうした官能基の反応率は、二次イオン質量分析法、NMR、IR、XPSなどによって定量することが可能である。さらに架橋反応の際には、水やアルコールの脱離に起因して重量の減少が生じるので、熱重量分析法（TG）などによっても官能基の反応率は算出され得る。

【0087】（C原子含有率）本発明のガラス複合材料は、その成膜性や成形体の可撓性を向上させる観点から、原子組成比で0.1%以上のC原子を含有していることが好ましい。成膜性のみを考慮すれば、C原子含有率が高いほど溶媒に溶解しやすいので、C原子の含有率は1%以上、さらには10%以上であることがより好ましい。

【0088】次に、本発明の含窒素複合材料について説明する。本発明の含窒素複合材料は、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、無機または有機マトリックスとを有し、ポリマー鎖と無機または有機マトリックスとがポリマー主鎖上のSi、GeまたはSn原子に直接結合した窒素原子を介して相互に化学的に架橋されているものである。

【0089】より具体的には、本発明の含窒素複合材料は、（C）ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、例えばアニリン樹脂、ポリアニリンもしくはポリピロールまたはこれらの混合物もしくは共重合体などの有機マトリックスとを有し、ポリマー主鎖上のSi、GeまたはSn原子と有機マトリックス中の窒素原子とが直接結合を形成して架橋した構造でもよいし、（D）ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンならびにこれらの共重

合体から選択されるポリマー鎖と、金属-窒素-金属結合を含有し網状構造をなす無機マトリックスとを有し、ポリマー主鎖上のSi、GeまたはSn原子と無機マトリックス中の窒素原子とが直接結合を形成して架橋した構造でもよいし、（E）ポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖が、ポリマー鎖上のSi、GeまたはSn原子に直接結合した窒素原子によって互いに架橋し、この窒素原子を介してのケイ素原子、ゲルマニウム原子またはスズ原子間の結合が無機マトリックスを形成した構造でもよい。

【0090】上記（C）の構造を有する含窒素複合材料について説明する。この構造を有する含窒素複合材料に用いられるポリシラン類は、上述した（B）の構造を有するガラス複合材料に関連して説明したポリシラン類と同様あるいは類似のものである。すなわち、側鎖に水酸基、アルコキシ基やアミノ基などの脱離反応を起こす極性基が導入されたポリシラン、ポリゲルマン、およびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマーが用いられる。

【0091】なお、アミノ基が導入されたポリシラン類は、例えば芳香族基で置換されたポリシラン類に塩化メチレンなどの溶媒中で塩酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸を作用させた後、アンモニアやアミンを反応させることによって合成することができる。また、吉田ら（吉田、坂本、櫻井；日本化学会第65春季年会予稿集3F332（1993））のマスクドジシレンを経由する方法によって合成することもできる。

【0092】ポリマーの主鎖の化学構造、形態などに関しても上述したのと同様である。また、重合度についても特に限定されないが、主鎖におけるSi、Ge、Snなどの原子の連鎖個数nが4~100000であることが好ましく、より好ましくはnが10~10000、さらには30~1000である。この場合、nが大きすぎると溶媒に対する溶解性が低下するだけでなく、ポリアニリンやポリピロールなどとの相溶性が悪くなり、架橋体の調製が困難になる。

【0093】（C）の構造を有する含窒素複合材料の原料の他の成分であるアニリン樹脂、ポリアニリン、ポリピロールとしては、それぞれ主鎖中の窒素原子のうち少なくとも一部の窒素原子が活性水素を有するものであればよい。したがって、主鎖がアニリン樹脂、ポリアニリン、ポリピロールの単独重合体からなるものでもよいし、これらの共重合体からなるものでもよい。また、主鎖がこれらのポリマーと、これら以外のポリマー例えばポリシロキサン（シリコン）、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリエーテル、ビニル樹脂、アクリル系樹脂、ポリチオフェンなどとのブロック共重合体からなるものでもよい。また、ポリマー鎖の形態は、一次元鎖、分岐鎖、二次元鎖、三次元鎖、環状のいずれでも

よいが、好ましくは三次元鎖以外がよい。この理由は、三次元鎖はポリアニリン、ポリピロールなどの主鎖がそれ自体でからまった状態であるので、ポリシラン類との架橋が十分に行なわれにくいためである。重合度についても特に限定されないが、それぞれアニリン、ピロールなどの繰り返し単位の連鎖個数 $n$ が4~10000であることが好ましく、さらには20~1000、より好ましくは300~1000であることが好ましい。この理由は、 $n$ が小さすぎると、ポリアニリン、ポリピロール類本来の機能発現が妨げられるとともに、架橋によりポリシラン鎖を有機マトリックスへ固定する効果が小さくなり、逆に $n$ が大きすぎると溶媒に対する溶解性が低下したり、ポリシラン類との相溶性が悪くなり、架橋体の調製が困難になるからである。

【0094】上述した官能基を有するポリシラン類とポリアニリンなどをそのまままたは溶液の状態で混合すると、ポリアニリンなどに含まれるN原子が、ポリシラン類のSi、Ge、Sn原子(M原子)を求核攻撃し、官能基が脱離してN-M結合が形成される。また、ポリシラン類の官能基のうちN原子と反応しなかった余剰の官能基例えばアルコキシル基は、加水分解などにより相互に架橋してM-O-M結合を形成する。このようにしてポリシラン類とポリアニリンなどが化学的に結合するか、またはポリシラン類どうして化学的に結合し、網状の架橋構造が形成される。

【0095】側鎖に官能基を有するポリシラン類に対する有機マトリックス材料の配合量は特に限定されないが、一般的には重量組成比で5~5000%、好ましくは50~2000%、さらには100~500%であることが望まれる。これは有機マトリックス材料の量が多すぎるとポリシラン類の主鎖を固定する効果が十分でなく、逆に多すぎると複合材料全体としてポリシラン類の機能発現が小さくなってしまふからである。

【0096】このようにして得られる(C)の構造を有する窒素架橋ポリシラン類では、ポリシラン類の分解が起こりにくくなり、耐光性などが向上する。また、ポリシラン類およびポリアニリンなどからなる有機マトリックスは、いずれも電荷輸送性ポリマーであるため、これらポリマーの相互作用によって電荷輸送性などが向上する。しかも、ポリシラン類の主鎖にN原子が直接結合することによって電子状態が変化するため、PL、EL特性が発現し、非線形光学特性が向上する。

【0097】また、これらの機能を向上させるために、各種の電子供与性物質や電子授与性物質を添加(ドーピング)してもよい。具体的には、例えばよう素、第二塩化鉄、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの酸などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。

【0098】なお、有機マトリックスを有する含窒素複

合材料は、アミノ基が導入されたポリシラン類と、以下に挙げる樹脂の少なくとも一部分にアミノ基と反応し得る官能基が導入されたものとを反応させることによって合成することができる。ここでの樹脂としては、具体的には、例えばフェノール樹脂、フuran樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、アクロレイン系樹脂、マレイミド樹脂、トリアジン系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリパラキシレン、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリレート、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリジエン、ポリウレタン、ポリフェニレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、シリコーン樹脂、ゴム、セルロース、タンパク質、ポリアセチレン、ポリ(パラフェニレンスルフィド)、ポリチオフェン、ポリシロールなどである。これらは単独でまたは2種以上混合して用いられる。また以上のような高分子化合物以外にも分子のアミン化合物を用いてもよく、例えばキシリレンジアミン、2,6-ジアミノナフタレンなどが挙げられる。

【0099】次に、(D)の構造を有する含窒素複合材料について説明する。この構造を有する含窒素複合材料は、上述した(B)の構造を有するガラス複合材料に関連して説明したポリシラン類と同様あるいは類似のものと、窒素原子上に活性水素を有し金属-窒素-金属結合を含有する無機マトリックスとなる化合物、例えばポリシラザンゾルなどを混合して反応させることによって合成される。なお、(D)の構造を有する含窒素複合材料では、網状構造をなす無機マトリックスには金属-窒素-金属結合だけでなく、金属-酸素-金属結合が含まれていてもよい。

【0100】ポリシラザンゾルは、例えばW. S. Coblenzら(Materials Science Research, Vol. 17, ed. by R. F. Davis, H. Palmour and R. L. Porter, Plenum Press, New York (1984) p. 271-285)の方法のように、所定の金属ハロゲン化物、金属アルコキシド、金属カルボン酸塩などをアンモニア分解またはアミン分解して重合することによって調製される。

【0101】側鎖に官能基を有するポリシラン類に対する無機マトリックス材料の配合量は特に限定されないが、一般的には重量組成比で5~5000%、好ましくは50~2000%、さらには100~500%であることが望まれる。これは無機マトリックス材料の配合量があまり少ないとポリシラン類の主鎖を固定する効果が十分でなく、逆に多すぎると複合材料全体としてポリシ

ラン類の機能発現が小さくなってしまふからである。

【0102】このようにして得られる(D)の構造を有する窒素架橋ポリシラン類では、ポリシラン類の分解が起こりにくくなり、耐光性などが向上する。しかも、ポリシラン類の主鎖にN原子が直接結合することによって電子状態が変化するため、PL、EL特性が発現し、非線形光学特性が向上する。

【0103】なお、(D)の構造を有する含窒素複合材料では、無機マトリックスを構成する金属窒化物として例えばSi、Al、Ti、B、Zr、V、W、Hf、Ta、U、Th、Be、Nb、Cr、Mo、Laなどの窒化物を用いてもよい。また、これらの金属窒化物とともに金属酸化物として例えばSi、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、As、Sb、Bi、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Na、K、Li、Ca、Mg、Ba、Srなどの酸化物を併用してもよい。

【0104】また、無機マトリックスを有する含窒素複合材料は、アミノ基が導入されたポリシラン類と、無機高分子、金属酸化物ゲルなどを反応させて得ることもできる。金属酸化物ゲルとしてはシリカゲル、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化スズなどが挙げられる。なお同時に、各種セラミックス、粘土などの微粒子を分散させてもよく、具体的にはセラミックスとして炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、カルシウムシリサイド、シロキセンなど、粘土としてモンモリロナイト、サボナイト、雲母などが挙げられる。

【0105】さらに、(C)および(D)の構造を併せ持つように、マトリックス材料として有機および無機マトリックス材料を用い、ポリシラン類を両方のマトリックスで架橋してもよい。

【0106】次に、(E)の構造を有する含窒素複合材料について説明する。この構造を有する含窒素複合材料は、既述した置換ポリシラン類の側鎖に導入された官能基をアンモニアまたはメチルアミン、エチルアミン、2-アミノエタノール、アニリンなどの有機アミンで分解した後、好ましくは無水条件下、加熱または触媒を作用させるなどして硬化させることによって合成される。この構造では、ポリシラン類どうしが窒素原子を介して架橋し、その結果として形成されるM-N-M(MはSi、GeまたはSn原子)結合が無機マトリックスを構成する。

【0107】この(E)の構造の含窒素複合材料では、ポリシラン類の主鎖が窒素原子を橋かけ構造として直接かつ極めて高密度に結合しているので、大きな耐久性の向上が期待される。また、この含窒素複合材料は前駆体ポリマーのみから合成することができるので、ポリシラン類の主鎖の含有率が高く、機能発現の点でも有利になる。

【0108】以上のようにポリシラン類の主鎖が窒素原

子を介して架橋された構造を有する本発明の含窒素複合材料は、上述したガラス複合材料と同様な効果を得ることができる。しかも、例えば(C)、(E)のような構造を有する含窒素複合材料においては、ポリシラン主鎖の電子的共役が窒素原子を介して他のポリシラン主鎖にまで広がるため、キャリアー輸送能、発光、非線形光学特性などを示す。この場合、窒素原子は酸素原子と比較して電子の広がりも大きいため、共役効果が強められることが期待される。特に、ポリシラン類の主鎖に直接結合した窒素原子どうしがアゾ結合を形成した場合には、共役効果がより強められることが期待され非常に有用である。さらに、(E)の構造を有する窒素架橋ポリシラン類では窒素原子の3本の結合手を有効に利用できるため、ポリシラン類の主鎖が結合手が2本である酸素原子を介して架橋された酸素架橋ポリシラン類と比較してより強固な架橋構造が形成できる。なお、本発明の含窒素複合材料が優れた光学的・電気的特性を発現するうえで満たすべき望ましい物性についても、上述したガラス複合材料の場合と同様である。

【0109】次に、本発明の複合材料(ガラス複合材料および含窒素複合材料)を用いた応用例として、1つの成形体中で異なる機能を発現させるためのパターンニングや、発光素子、電子写真感光体、非線形光学素子、およびレーザー素子といった光電子デバイスへの適用について説明する。なお、以下においてはガラス複合材料(酸素架橋ポリシラン類)を代表として説明するが、含窒素複合材料(窒素架橋ポリシラン類)も同様に適用できることは勿論である。

【0110】(パターンニング) 本発明に係るガラス複合材料の前駆体に用いられるポリシラン類は、適当な反応によりポリシラン類のポリマー鎖とガラスマトリックスとが架橋したガラス複合材料にすれば、上述した種々の電気的・化学的特性を発現させることができる。一方、前駆体のポリシラン類を酸化すると、ポリマー鎖が切断されて金属酸化物となる部位が多数発生するため、このような材料は上記ガラス複合材料とは異なる特性を有する。したがって、1つの成形体中において上記の2つの反応を起こさせれば、2つの異なる特性を有する領域を形成することができる。

【0111】例えば、前駆体のポリシラン類の溶液を調製して適当な基板上に塗布して成膜し、まず所定のマスクを介して一部の領域を選択的にポリシラン類の吸収波長領域またはそれよりも短波長の光で露光した後、加熱するという方法により所望のパターンを有する成形体を得ることができる。すなわち、露光部では光酸化によりポリマー鎖が切断されて金属酸化物が多く発生し、その後の加熱ではポリシラン類を含有しないか、あるいはその含有量が少量であるガラス体を形成するのに対し、未露光部では加熱による架橋反応の進行によりガラス複合材料が生成する。

【0112】光学的な特性に着目すれば、未露光部は紫外線吸収能（紫外線遮蔽能）、蛍光発光などの機能を発現するのに対し、露光部はこれらの機能を発現しない。したがって、紫外線遮蔽能を利用して耐紫外線ハードコーティングなど、蛍光性を利用して透明バーコード、視野角選択性コーティング、ホローウインドー膜などに応用することができる。また、未露光部と露光部とは屈折率が異なるので、光導波路や、ホログラムなどの光記憶部位などとして利用することもできる。光導波路に関しては、ガラス複合材料からなる未露光部がコアであってもクラッドであってもよく、形状も特に限定されない。電気的な特性に着目すれば、未露光部は低抵抗、露光部は高抵抗であるので、例えば所定パターンの電極が形成されたプリント基板とその上に実装される電子部品とを電氣的に接続させる場合にポリシラン類の薄膜を用いることができる。

【0113】（発光素子）近年では、有機化合物を用いて低電圧で高輝度が得られる電界発光（EL）素子の研究が盛んであるが、これらは著しく耐久性が低く、良好な輝度を得るためには全層について蒸着プロセスを採用する必要がありコストが上昇するという問題がある。特開平3-126787号公報にはポリシランを使用したEL素子が開示されているが、従来用いられているポリシランは上述したような様々な問題を有する。Phys. Rev. B49（1994）14732などには結晶シリコンを陽極酸化することにより得られる多孔質ポリシランが可視のEL発光を発生することが開示されているが、多孔質ポリシランはシリコン基板をエッチングすることにより作製されるため、堆積法や塗布法では成膜できない。Phys. Rev. Lett. 69（1992）2531には、シロキセンが蛍光またはりん光を示すことが開示されているが、上述したようにシロキセンは溶媒に不溶であるため、堆積法や塗布法では成膜できない。さらに、これら多孔質ポリシランやシロキセンはSi結晶を含有するため、Si結晶が無発光準位を形成してEL効率を低下させるという問題がある。

【0114】これに対して本発明のガラス複合材料は、機械的強度の高い膜に成膜でき、耐光性などに優れ、しかもシリコン微結晶、ゲルマニウム微結晶、スズ微結晶の含有量が抑えられ、上述したようにポリシラン類が本来有する特性を生かすことができるので、EL素子の構成要素として用いることができる。

【0115】本発明の発光素子は、1対の電極間に発光層を有する発光素子において、前記発光層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、M原子（ただし、MはSi、Ge

およびSnから選択される少なくとも1種）の4本の結合手が全てM-M結合を形成するM原子（無発光中心として作用する）がM原子組成比で10%未満であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0116】本発明の他の発光素子は、1対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する発光素子において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0117】本発明に係るEL素子の例を図1および図2を参照して説明する。図1のEL素子は、基板11上にホール注入電極12、本発明に係るガラス複合材料からなる発光層13、および電子注入電極14が順次形成されたものである。この発光層13は電荷輸送層（ホール輸送層および電子輸送層）としての機能を兼ねる。図2のEL素子は、基板21上にホール注入電極22、本発明に係るガラス複合材料からなるホール輸送層23、発光層24および電子注入電極25が順次形成されたものである。なお、EL素子の構造は図1および図2に示したものに限らず、発光層と電子輸送層との2層構造でも、ホール輸送層、発光層および電子輸送層の3層構造でもよく、さらに多層の構造でもよい。

【0118】本発明のEL素子において、ガラス複合材料からなる発光層および/または電荷輸送層以外の層を構成する材料としては、各種の有機化合物を用いることができる。ホール輸送層に用いられ得る有機化合物としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ビラゾリン誘導体、ビラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルボン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体などが挙げられる。発光層に用いられ得る有機化合物としては、Alq<sub>3</sub>などが挙げられる。電子輸送層に用いられ得る有機化合物としては、フルオレン、アントラキノン、ペリレン、アントロンなどの多環芳香族化合物が挙げられる。これらの有機化合物は、本発明に係るガラス複合材料からなる発光層および/または電荷輸送層と積層してもよいし、ガラス複合材料と混合して所定の機能を有する層を形成してもよい。いずれの層も1~300nm、好ましくは5~150nmの厚さに成膜される。

【0119】ガラス複合材料からなる層は、その前駆体を任意の塗布法により成膜した後、ゲル化することにより形成できる。また、ゲル化したガラス複合材料は溶媒に溶解しにくくなるため、その上に塗布法により他の層

を形成する場合に任意の溶媒を用いることができる。

【0120】基板としては、ガラス、セラミックス、硬質プラスチックなどの種々の材質のものをを用いることができるが、透明のものが好ましい。ホール注入電極の材料としてはITO、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ などの金属酸化物、電子注入電極の材料としてはAu、Ag、Cu、Al、In、Ni、Mg、Ca、Sn、Pb、Mnなどの金属またはこれらの金属を含有する合金が用いられる。これらの電極の少なくとも一方は透明または半透明であることが好ましい。

【0121】本発明のEL素子は、通常3〜50V程度の直流電圧で駆動でき、 $0.1 \sim 5000 \text{ mA/cm}^2$ 程度の電流が流れ、 $1 \sim 10000 \text{ cd/m}^2$ 程度の発光輝度が得られる。なお、ガラス複合材料を発光層として用いる場合、そのポリマー主鎖におけるSi、Ge、Snの連鎖個数や架橋度に応じて発光エネルギーが変化するため、ある程度発光波長を調整することができる。ここでポリマー主鎖におけるSi、Ge、Snの連鎖個数や架橋度を変化させるには、例えば前駆体の膜を露光した後、架橋する方法を用いることができる。この際、上述したようにパターンニングを行うことにより、多色発光のEL素子を実現できる。

【0122】(電子写真感光体) 近年、電子写真感光体としては、電荷発生層と電荷輸送層とを有するものが提案されている。この電荷輸送層としてはバインダーポリマーに有機低分子化合物からなる電荷輸送物質を分散させたものが知られているが、バインダーポリマーによって電荷輸送能が低下し、耐久性にも乏しい。また、例えば特開平3-293361号公報には、ポリシランブロックポリマーを用いた電子写真感光体が開示されているが、このような従来のポリシランではやはり上述したように耐久性などに問題がある。

【0123】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものであり、耐久性に優れ、ポリシラン類が本来的に有する電荷輸送能を発現することができる。

【0124】本発明に係る電子写真感光体の例を図3および図4を参照して説明する。図3の電子写真感光体は、導電性支持体31上に電荷発生層32および本発明に係るガラス複合材料からなる電荷輸送層33を順次形成したものである。図4の電子写真感光体は、導電性支持体41上に本発明に係るガラス複合材料からなる電荷輸送層42および電荷発生層43を順次形成したもので

ある。

【0125】電荷発生層に含まれる電荷発生物質としては、Se、SeTe、SeAsなどの無機電荷発生物質や、ビリリウム、チアビリリウム系染料、フタロシアニン系顔料、アントアントロン顔料、ジベンズビレンキノ顔料、ピラントロン顔料、トリスアゾ顔料、インジゴ顔料、キナクリドン系顔料、キノシアニンなどの有機電荷発生物質が用いられ得る。これらは通常バインダーポリマー中に分散された状態で電荷発生層として成膜される。

【0126】導電性支持体としては、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレス、チタン、ニッケル、インジウム、金、白金などが用いられる。また、これらの金属を真空蒸着により被覆した樹脂などを用いることもできる。

【0127】(非線形光学素子) 本発明の非線形光学素子は、非線形光学現象発生部と光導波部とを有する非線形光学素子において、少なくとも前記非線形光学現象発生部が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0128】本発明に係る非線形光学素子の例を図5および図6を参照して説明する。図5の非線形光学素子は、基板51上にガラス複合材料がエッチングにより図示するようなパターンに形成されている。その中央部は3次の非線形現象発生部52となっており、この中央部に対してレーザー光の入射側に2分岐の導波路53、54、出射側に3分岐の導波路55、56、57が形成された形状を有する。シグナル光を単独で導波路53から入射すると、直進して導波路55から出射する。制御光を単独で導波路54から入射すると、直進して導波路56から出射する。そして、シグナル光を導波路53から、制御光を単独で導波路54から同時に入射すると、3次の非線形現象発生部52で回折が生じ、導波路57から回折光が出射する。図6の非線形光学素子は、基板61上にガラス複合材料からなる2次の非線形現象発生部62が直線状のパターンに形成されたものである。この2次の非線形現象発生部62に光を通過させると、第2高調波が矢印で示す方向に発生する。

【0129】(レーザー素子) 近年、小型レーザーとして半導体レーザーが盛んに研究されているが、発振波長は450nmが限度であり、それ以下の波長での発振は

実現していない。

【0130】これに対してポリシランの発光波長は300～400nm、ポリゲルマンの発光波長は350～450nm、ポリスタナンの発光波長は400～500nmであるので、波長の点からは優れたレーザー媒質となり得る。本発明のガラス複合材料はこれらのポリシラン類の発光波長を有効に生かすことができるので、レーザー素子としての応用が期待できる。

【0131】本発明のレーザー素子は、レーザー媒質と、このレーザー媒質を介して対向配置された1対のミラーからなる共振器と、前記レーザー媒質を励起するための励起手段とを有するレーザー素子において、前記レーザー媒質が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするものである。

【0132】本発明に係るレーザー素子の例を図7を参照して説明する。図7のレーザー素子は、ガラス複合材料からなるレーザー媒質71の両端に1対の共振器ミラー72、73を設け、レーザー媒質71の両面には励起手段としての1対の励起用電極74、75が設けられている。このレーザー媒質71を励起すると矢印の方向にレーザー光が発生する。

【0133】

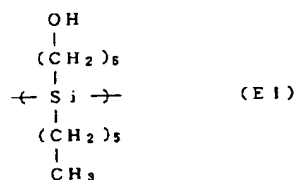
【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0134】実施例1

下記化学式で示される繰返し単位を有する分子量420000のポリシラン(E1)70mgおよびテトラエトキシシラン(TEOS)70mgをエタノール2.5mlに溶解した。この溶液を室温で攪拌しながら、28%アンモニア水0.5mlとエタノール5mlとの混合溶液を加え、室温で12時間攪拌した。次に、全液量が1ml程度になるまで溶媒を除去して濃縮し塗布液を調製した。その後、この塗布液を石英基板上に回転塗布した。基板上的塗布液を室温で約1時間風乾した後、40℃で5時間乾燥してゲル化し、無色透明の膜(実施例1)を得た。

【0135】

【化21】



得られた膜の可視・紫外吸収スペクトルを測定したところ、315nm付近にポリシラン(E1)のケイ素鎖に起因する吸収が観測され、ポリシラン(E1)がゲル化反応条件下でも分解していないことがわかった。また、この膜の赤外吸収スペクトルをKBr法によって測定したところ、1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近にSi-O-Si結合に起因する吸収が観測され、ケイ酸ガラス構造が形成されていることが確認された。これらの結果から、得られた膜はケイ酸ガラス中にポリシラン(E1)が含有されているガラス複合膜であることがわかった。

【0136】さらに、このガラス複合膜の硬度を鉛筆引っかき試験(JIS-K5400準拠)により評価した。その結果、このガラス複合膜は硬度Bを示し、十分な機械的強度を有することがわかった。

【0137】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えていた。300～800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。一方、比較のために、ポリシラン(E1)のエタノール溶液を調製し、上記と同様に石英基板上に回転塗布し、乾燥して膜を形成した。この回転塗布膜は指先で押すと指紋が付くほど軟らかく、その機械的強度は不十分であった。

【0138】実施例2

ポリシラン(E1)6.7mg、ポリビニルピロリドン(PVP)70mgおよびテトラエトキシシラン(TEOS)70mgをエタノール2.5mlに溶解した。この溶液を室温で攪拌しながら、28%アンモニア水0.5mlとエタノール5mlとの混合溶液を加え、室温で12時間攪拌した。次に、全液量が1ml程度になるまで溶媒を除去して濃縮し塗布液を調製した。その後、この塗布液を石英基板上に回転塗布した。基板上的塗布液を室温で約1時間風乾した後、40℃で5時間乾燥してゲル化し、無色透明の膜(実施例2)を得た。

【0139】この膜について、実施例1と同様に、可視・紫外吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルの測定を行ったところ、この膜はPVPとケイ酸ガラスとからなる媒質中にポリシラン(E1)が含有されているガラス複合膜であることがわかった。

【0140】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えていた。

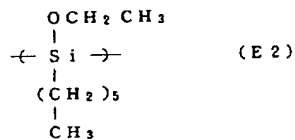
0° Ω・cmを超えていた。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

#### 実施例3

下記化学式で示される繰返し単位を有する分子量7000のポリシラン(E2)70mgおよびテトラエトキシシラン(TEOS)70mgをエタノール2.5mlに溶解した。この溶液を室温で攪拌しながら、28%アンモニア水0.5mlとエタノール5mlとの混合溶液を加え、室温で12時間攪拌した。次に、全液量が1ml程度になるまで溶媒を除去して濃縮し塗布液を調製した。その後、この塗布液を石英基板上に回転塗布した。基板上の塗布液を室温で約1時間風乾した後、40℃で5時間乾燥してゲル化し、膜厚0.2μmの無色透明の膜(実施例3)を得た。

【0141】

【化22】



得られた膜の可視・紫外吸収スペクトルを測定したところ、305nm付近にポリシラン(E2)のケイ素鎖に起因する吸収が観測された。また、この膜の赤外吸収スペクトルをKBr法によって測定したところ、ケイ酸ガラス構造が形成されていることが確認された。これらの結果から、得られた膜はケイ酸ガラス中にポリシラン(E2)が含有されたガラス複合膜であることがわかった。

【0142】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えていた。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。さらに、得られたガラス複合膜について以下のようにして耐光性を評価した。すなわち、ガラス複合膜を劣化させるために、低圧水銀灯から波長254nmの紫外線を7mW/cm<sup>2</sup>の条件で所定時間照射した。そして、紫外線照射前後の可視・紫外吸収スペクトルを比較することにより、耐光性を評価した。その結果、実施例3の膜では、30分間の紫外線照射後でも、305nm付近の吸収ピーク強度が、紫外線照射前のそれと比較して72%であり、ポリシラン鎖はそれほど光分解していないことが確認された。一方、比

較のために、ポリシラン(E2)のエタノール溶液を調製し、上記と同様に石英基板上に回転塗布し、乾燥して膜(比較例3)を形成した。この膜について、上記と全く同じ条件で、紫外線を照射したときの耐光性を評価した。なお、波長254nmの紫外線の吸収量が、膜厚0.2μmのガラス複合膜と同一になるように、比較例3の回転塗布膜の膜厚は0.16μmとした。その結果、比較例3の回転塗布膜では、紫外線の照射によってケイ素鎖に起因する310nm付近の吸収がほぼ消失した。以上のように、実施例3のガラス複合膜は、未処理のポリシラン(E2)からなる比較例3の回転塗布膜と比較して、光照射に対して非常に優れた耐久性を有することがわかった。

#### 【0143】実施例4

ポリシラン(E2)のTHF溶液を調製し、この溶液を石英基板上に回転塗布した。基板上の塗布液を室温で約1時間風乾した後、150℃で1時間加熱処理して無色透明の膜を得た。

【0144】得られた膜の可視・紫外吸収スペクトルを測定したところ、302nm付近にポリシラン(E2)のケイ素鎖に起因する吸収が観測された。また、この膜の赤外吸収スペクトルをKBr法によって測定したところ、ポリシラン(E2)と比較して1020cm<sup>-1</sup>付近の吸収が増大しており、新たにSi-O-Si結合が生じたことが確認された。さらに、膜はTHFに難溶となり、かつ膜質も硬化した。これらの結果は、隣接するポリシラン鎖どうしが側鎖のエトキシ基に由来する酸素原子を介して架橋することにより生じたケイ酸ガラス類似構造部分とポリシラン鎖とを含むガラス複合膜が形成されていることを示唆するものである。このように、原料としてポリシラン(E2)のみを用いてもポリシラン鎖を含むガラス複合膜を形成できる。このガラス複合膜の硬度を鉛筆引っかかり試験(JIS-K5400準拠)により評価したところ、硬度Bを示した。

【0145】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。さらに、得られたガラス複合膜について、実施例3と同一の条件で所定時間紫外線を照射し、紫外線照射前後の可視・紫外吸収スペクトルを比較することにより、耐光性を評価した。その結果、実施例4の膜は、30分間の紫外線照射後でも、302nm付近の吸収ピーク強度が紫外線照射前のそれと比較して70%以上であり、ポリシラン鎖はそれほど光分解していないことが確認された。一方、比較のために、ポリシラン(E2)のエタノール溶液を上記と同様に石英基板



上に回転塗布し乾燥して膜(比較例4)を形成し、上記と同様に耐光性を評価した。その結果、比較例4の回転塗布膜では、紫外線を5分間照射しただけで、ケイ素鎖に起因する310nm付近の吸収がほぼ消失した。このように、実施例4のガラス複合膜は、未処理のポリシラン(E2)からなる比較例4の回転塗布膜と比較して、耐光性が大きく向上していることがわかった。

【0146】同様に、比較のためにポリ(フェニルメチルシリレン)(重量平均分子量4000)およびポリ(ジブチルシリレン)(重量平均分子量10000)をそれぞれ用い、比較例4と同様にして回転塗布膜(比較例4'および4'')を形成し、上記と全く同じ条件で耐光性を比較した。その結果、比較例4'および4''の回転塗布膜でも、紫外線を5分間照射しただけで、ケイ素鎖に起因する310nm付近の吸収がほぼ消失した。このように、実施例4のガラス複合膜は、従来知られているポリシランからなる回転塗布膜と比較しても、耐光性が大きく向上していることがわかった。

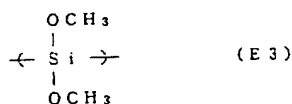
【0147】次に、テトラエトキシシラン1g、エタノール1.5g、水2gおよび塩酸0.1gの混合溶液を室温で1.5時間攪拌した後、水3gおよびアセトニトリル0.5gを加えて攪拌した。この混合溶液に、上記のガラス複合膜が形成された基板を10分間浸漬した。その後、基板を取り出し、ガラス複合膜の表面を軽く水洗し、100℃で40分間加熱乾燥した。この浸漬処理後の膜の硬度を鉛筆引っかかり試験で評価したところ、硬度3Hを示した。上述したように浸漬処理前の膜の硬度はBであったことから、浸漬処理によって膜の硬度が増したことがわかる。これは、浸漬処理によって膜中にSiO<sub>2</sub>ゾルが浸透してポリシランと相互に架橋し、膜中のケイ酸ガラス構造が強化されたことによるものと考えられる。

#### 実施例5

下記化学式で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量8000のポリシラン(E3)のTHF溶液を調製し、この溶液を石英基板上に回転塗布した。基板上の塗布液を室温で約1時間風乾した後、160℃で5分間加熱乾燥し、さらに室温で一昼夜放置して硬化させ、無色透明の硬化膜(実施例5)を得た。得られた硬化膜の可視・紫外吸収スペクトルを測定したところ、280-310nmの領域にポリシランのケイ素鎖に起因する吸収が観測された。また、赤外吸収スペクトル測定からケイ酸ガラス類似構造が形成されていることがわかった。

【0148】

【化23】



得られたガラス複合膜の硬度を鉛筆引っかかり試験(J I

S-K5400準拠)で評価したところ硬度2Hを示し、良好な機械的強度を有することがわかった。また、得られたガラス複合膜について実施例3と同様にして紫外線照射に対する耐光性を調べた。その結果、実施例5のガラス複合膜は、30分間の紫外線照射後でも、280-310nmの領域における吸収ピーク強度が、紫外線照射前のそれと比較して80%以上であり、ポリシラン鎖はそれほど光分解していないことが確認された。一方、加熱による硬化処理を行っていないポリシラン(E3)の回転塗布膜について同様に耐光性を評価したところ、5分間の紫外線照射でケイ素鎖の吸収がほぼ消失した。このように、硬化処理によって得られたガラス複合膜は優れた耐光性を有することがわかった。

【0149】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300-800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。またポリシラン(E3)の代わりにポリシラン(E3)と同じ繰り返し単位を有するポリシラン(E3')(重量平均分子量42000)を用いたところ、硬度3Hで、未硬化のものと比較して耐光性が同様に向上した。

【0150】次に、ポリシラン(E3)に酸触媒として0.5重量%のシュウ酸を加え、この混合物をTHFに溶解し、この溶液を石英基板上に回転塗布した。基板上の塗布液を室温で1時間風乾した後、120℃で10分間加熱乾燥し、さらに室温で一昼夜放置して、無色透明の硬化膜(実施例5')を得た。実施例5'の硬化膜の硬度を鉛筆引っかかり試験(JIS-K5400準拠)で評価したところ、硬度3Hであった。このように酸触媒を用いてポリシランを硬化させた場合には、ポリシランのみを硬化させた場合よりも、硬化条件がおたやかであり、しかもより強靱な硬化膜を形成できる。また、実施例5'の硬化膜について可視・紫外吸収スペクトルを測定した結果、ケイ素鎖に起因する吸収ピークはそれほど弱くなっておらず、硬化反応の際に副反応として起こるポリシラン主鎖の分解が抑制されていることもわかった。これは、酸触媒であるシュウ酸がポリシラン側鎖のアルコキシ基や水酸基の脱離を促進して架橋度を向上させる作用を有し、したがって副反応であるポリシラン鎖の開裂を防ぐためであると考えられる。

【0151】次いで、ポリシラン(E3)に20重量%のアルミニウムトリイソプロポキシドを加え、この混合物をTHFに溶解し、この溶液を石英基板上に回転塗布した。基板上の塗布液を室温で1時間風乾した後、120℃で30分間加熱処理し、さらに室温で一昼夜放置して、無色透明の硬化膜(実施例5'')を得た。実施例

5" の硬化膜の硬度を鉛筆引っかかり試験 (JIS-K5400 準拠) で評価したところ、硬度 5H であった。このようにアルミニウムアルコキシドを用いてポリシランを硬化させた場合には、ポリシランのみを硬化させた場合よりも、硬化条件がおだやかであり、しかも非常に強靱な硬化膜を形成できる。このように膜の表面硬度が向上した理由は、アルミニウムアルコキシド自体が架橋剤として作用して架橋度を向上させるとともに、アルミナ類似の骨格を形成するためであると考えられる。また、実施例 5" の硬化膜について可視・紫外吸収スペクトルを測定した結果、ケイ素鎖に起因する吸収ピークはそれほど弱くなっておらず、硬化反応の際に副反応として起こるポリシラン主鎖の分解が抑制されていることもわかった。これは、アルミニウムアルコキシドがルイス酸であり、シュウ酸のような酸触媒と同様に、ポリシラン側鎖のアルコキシル基や水酸基の脱離を促進して架橋度を向上させる作用を有し、したがって副反応であるポリシラン鎖の開裂を防ぐためであると考えられる。

【0152】なお、アルミニウムアルコキシドの代わりに、チタンテトラエトキシドまたはチンテトラブトキシドを用いた場合にも、アルミニウムアルコキシドの場合と同様の結果が得られた。またやはりポリシラン (E3) と 200 重量% のペルヒドロポリシラザンを混合し、トルエン溶液となし、石英基板上に回転塗布した。120℃で2時間、空気中で加熱し、無色透明のポリシラン-シリカ複合硬化膜を得た。体積抵抗率は  $3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  以上であった。300~800nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X線回折によれば、Si 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0153】実施例 6

1 リットルの 3 リットルに金属ナトリウム 25.2 g、トルエン 160 ml およびヘプタン 35 ml を入れ、還流管と滴下ロートを装着し、アルゴン雰囲気中で 60℃に保持した。この混合物にジターシャリブトキシジクロロシラン 117 g のトルエン溶液 30 ml を 1 時間かけて滴下した後、60℃で3時間攪拌した。次に、トリメチルシリルクロリド 5 ml を滴下して、さらに 30 分間攪拌した。さらに、2 リットルのトルエンを加えて攪拌した。その後、ガラスフィルターを用いて加圧ろ過した。得られたろ液から溶媒を留去することにより、約 100 ml の液量とした。これを 2 リットルのメタノール中に攪拌しながら注ぎこみ、ポリマーを再沈させた。つづいて、沈殿をろ過した後、真空乾燥して、下記化学式で示される繰返し単位を有するポリシラン (E4) を得た (収量 1.1 g、平均分子量 2700)。

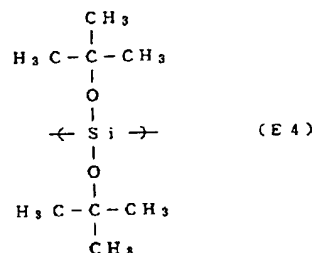
【0154】得られたポリシランの IR および NMR スペクトルの結果を以下に示す。

【0155】IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 815 (m), 1022 (m), 1045 (s), 1100 (m), 1185 (s), 1363 (m), 2975 (m)。

【0156】 $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  1.27 (s)。

【0157】

【化 24】



このポリシラン (E4) のトルエン溶液を石英基板上に回転塗布して膜を形成した。この膜を、開放容器に入れた 6 N の塩酸水溶液とともにデシケーター中に封入し、室温で 2 日間放置し、塩酸蒸気にさらした。さらに、膜を塩酸蒸気雰囲気下のまま 150℃で 4 時間加熱した。

【0158】この膜 (実施例 6) の赤外吸収スペクトルを測定したところ、実施例 4 と同様に 1020  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収の増大が観測され、新たに Si-O-Si 結合が生じたことが確認された。一方、t-ブチル基に起因する吸収は消失した。このとき NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーのアルコキシル基の反応率は約 40% であった。また、鉛筆引っかかり試験 (JIS-K5400 準拠) で評価したところ硬度 6H を示し、膜質の硬化が認められた。これらのことから、酸触媒存在下、加熱したことによってポリシラン (E4) の t-ブチル基が分解して、生じたシラノール基が相互に縮合し、実施例 4 と同様のケイ酸ガラス類似構造が生成したと考えられる。

【0159】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (JIS-C2151 準拠) は  $3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X線回折によれば、Si 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。つづいて、得られた膜について実施例 3 と同様にして紫外線照射に対する耐光性を評価した。その結果、実施例 6 の膜は、30 分間の紫外線照射後でも、ポリシラン (E4) のケイ素鎖に起因する 315 nm 付近の吸収ピーク強度が、紫外線照射前のそれと比較して 85% であり、ポリシラン鎖はそれほど光分解していないことが確認された。一方、比較のために、ポリシラン (E4) のトルエン溶液を調製し、上記と同様に石英基板上に回転塗布し、乾燥して膜 (比較例 6)

を形成した。この膜について、上記と同様に紫外線照射に対する耐光性を評価した。その結果、比較例6の膜では、紫外線の照射によってケイ素鎖に起因する吸収がほぼ消失した。以上のように、ポリシラン(E4)の縮合反応により得られた実施例6の膜は、未処理のポリシラン(E4)からなる比較例6の膜と比較して、耐光性が大きく向上することがわかった。

#### 【0160】実施例7

1リットルの3口フラスコに金属ナトリウム25.2g、トルエン160mlおよびヘプタン35mlを入れ、還流管と滴下ロートを装着し、アルゴン雰囲気中で60℃に保持した。この混合物にターシャリブトキシメチルジクロロシラン80gをトルエン溶液30mlを1時間かけて滴下した後、60℃で3日間攪拌した。次に、トリメチルシリルクロリド5mlを滴下して、さらに30分間攪拌した。さらに、2リットルのトルエンを加えて攪拌した。その後、ガラスフィルターを用いて加圧ろ過した。得られたろ液から溶媒を留去することにより、約100mlの液量とした。これを2リットルのメタノール中に攪拌しながら注ぎこみ、ポリマーを再沈させた。つづいて、沈殿をろ過した後、真空乾燥して、下記化学式で示される繰り返し単位を有するポリシラン(E5)を得た(収量5.2g、平均分子量3000)。

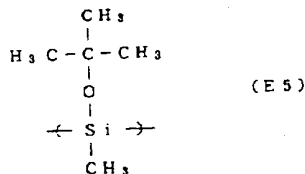
【0161】得られたポリシランのIRおよびNMRスペクトルの結果を以下に示す。

【0162】IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 810 (m), 1010 (s), 1030 (s), 1185 (s), 1234 (s), 1360 (s), 2965 (s)。

【0163】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.5-0.8, 0.8-1.5。

【0164】

【化25】



得られたポリシラン(E5)を用い、実施例6と同様な方法により石英基板上に膜を形成し硬化処理したところ、無色透明の硬化膜が得られた。この硬化膜はガラス複合材料であることがわかった。得られた膜の表面硬度は鉛筆引っかき試験(JIS-K5400準拠)で硬度4Hと十分な膜硬度を有していた。

【0165】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、I

R、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。また、紫外線に対する耐光性試験を行ったところ、この膜は30分間の紫外線照射後も、ポリシラン(E5)のケイ素鎖に起因する吸収ピーク強度が、紫外線照射前のそれと比較して73%であった。一方、比較のために、未処理のポリシラン(E5)からなる回転塗布膜について上記と同様に紫外線照射に対する耐光性を評価したところ、紫外線の照射によってケイ素鎖に起因する吸収がほぼ消失した。このように、ポリシラン(E5)の縮合反応により得られた硬化膜は耐光性に優れていた。

#### 【0166】実施例8

アルゴンガス雰囲気中で200mlのナスフラスコにポリ(フェニルメチルシリレン)0.71gの塩化メチレン溶液10mlを入れ、これを攪拌しながら、トリフルオロメタンスルホン酸0.47mlを加え、室温で2.5時間攪拌した。この溶液にターシャリブチルアルコール3.5mlとトリエチルアミン2mlとの混合溶液を加え、室温で1.5時間攪拌した後、溶媒を留去した。溶媒留去後の残渣をエーテルで抽出した。抽出液を水で洗い、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥した。その後、溶媒を留去し、真空乾燥して、下記化学式で示される繰り返し単位を有するポリシラン(E6)を得た(収量0.58g、重量平均分子量2400、ターシャリブトキシ基の導入率79%)。

【0167】得られたポリシランのIRおよびNMRスペクトルの結果を以下に示す。

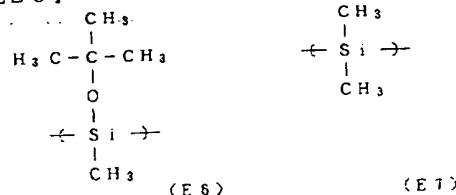
【0168】IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 630 (w), 690 (m), 750 (s), 1010 (s), 1030 (s), 1180 (s), 1240 (s), 1360 (m), 1380 (w), 2960 (s)。

【0169】 $^1\text{H-NMR}$  (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.5-0.8, 0.8-1.4, 7.0-7.7。

【0170】また、ターシャリブチルアルコールの代わりにメチルアルコール1.5mlを用いた他は上記と同様にして下記化学式で示される繰り返し単位を有するポリシラン(E7)を得た(収量0.41g、重量平均分子量2800、メトキシ基の導入率80%)。

【0171】

【化26】



これらのポリシランについて、以下のような条件下での構造変化を赤外線吸収スペクトルの観測から評価した。

61

ポリシラン(E7)は室温において1日でオイル状からゴム状へと変化した。この現象は、架橋縮合反応によってガラス化が起こったことによるものである。これに対して、ポリシラン(E6)は室温において1か月放置した後もガラス化は進行しなかった。また、ポリシラン(E6)に10重量%のシュウ酸を加えて120°Cで3時間加熱したところ、ガラス化が進行してガラス複合膜が形成された。これらの結果から、ターシャリプトキシ基を有するポリシラン(E6)は、メトキシ基を有するポリシラン(E7)と比較して安定性に優れている(ポットライフが長い)うえに、いったん酸触媒を作用させると速やかに硬化することがわかった。

#### 【0172】実施例9

出発原料のポリシランとしてポリ(ジフェニルシリレン)とポリ(フェニルメチルシリレン)との1:1の共重合体を用いた以外は、実施例8と同様な方法により、下記化学式に示すようにターシャリプトキシ基が導入された2つの繰り返し単位を有するポリシラン共重合体(E8)を得た(収量0.43g、重量平均分子量2200、ターシャリプトキシ基の導入率83%)。

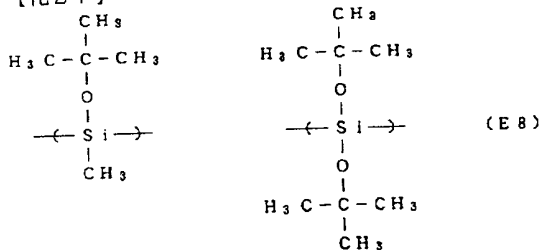
【0173】得られたポリシランのIRおよびNMRスペクトルの結果を以下に示す。

【0174】IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 635(w), 690(m), 745(s), 1010(s), 1030(s), 1180(s), 1240(s), 1355(m), 1380(w), 2960(s)。

【0175】 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 0.5-0.8, 0.8-1.4, 7.0-7.7。

#### 【0176】

#### 【化27】



得られたポリシラン(E8)を用い、実施例6と同様な方法により石英基板上に膜を形成し硬化処理したところ、無色透明のガラス複合膜が得られた。得られた膜の表面硬度は鉛筆硬度で3Hであった。

【0177】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率

62

から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。実施例6と同じ条件で耐光性を調べたところ、30分間の紫外線照射後でも、ポリシラン(E8)のケイ素鎖に起因する吸収ピーク強度が、紫外線照射前のそれと比較して87%であった。

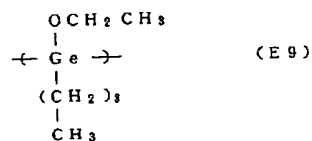
#### 【0178】実施例10

ポリシランの代わりに下記化学式で示される繰り返し単位を有する分子量2100のポリゲルマン(E9)を用いた以外は実施例4と同様な方法により、加熱による硬化反応を行い、ポリゲルマン鎖を含有するガラス複合膜を作製した。この膜は溶媒として用いたTHFに不溶になって硬化した。その表面硬度は鉛筆硬度で1Hであり、従来のポリゲルマンと比較して優れていた。

【0179】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Ge微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。また、実施例6と同様にして耐光性を評価したところ、ポリゲルマン(E9)の硬化により得られたガラス複合膜は、未処理のポリゲルマン(E9)に比較して、同程度の光分解が生じるまでの時間が約2倍であり、耐光性に優れていた。

#### 【0180】

#### 【化28】



#### 実施例11

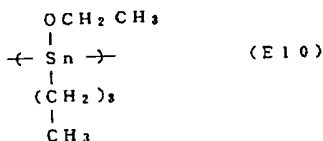
ポリシランの代わりに下記化学式で示される繰り返し単位を有する分子量2000のポリスタナン(E10)を用いた以外は実施例4と同様な方法により、加熱による硬化反応を行い、ポリスタナン鎖を含有するガラス複合膜を作製した。この膜は溶媒として用いたTHFに不溶になって硬化した。その外観は、透明均一であった。その表面硬度は鉛筆硬度で1Hであり、従来のポリスタナンと比較して優れていた。

【0181】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Sn微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0182】

63

【化29】



## 実施例12

ポリ(フェニルメチルシリレン)の代わりに、ウルツ法により合成したフェニルメチルジクロロシランとジブチルジクロロゲルマンとの1:1共重合体を用いた以外は、実施例8と同様な方法により、下記化学式に示すようにターシャリプトキシ基が導入された2つの繰り返し単位を有するポリ(シラン-ゲルマン)共重合体(E11)を得た(重量平均分子量2000、ターシャリプトキシ基の導入率62%)。

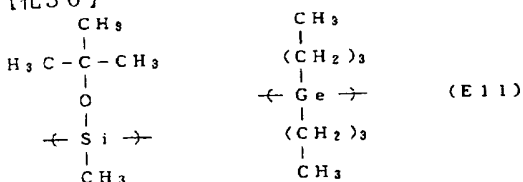
【0183】得られたポリ(シラン-ゲルマン)共重合体のIRおよびNMRスペクトルの結果を以下に示す。

【0184】IR(KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 680(m), 700(m), 734(w), 840(w), 1000(s), 1080(s), 1180(m), 1245(m), 1355(w), 1460(m), 2850(s), 2920(s), 2950(m)。

【0185】 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  0.5-0.8, 0.5-1.0, 1.0-1.6, 7.0-7.7。

【0186】

【化30】



実施例8と同様に、ポリシラン(E6)に10重量%のシュウ酸を加えて120℃で3時間加熱したところ、ガラス化が進行して透明均一なガラス複合膜が形成された。このガラス複合膜の表面硬度は鉛筆硬度で1Hであった。

【0187】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si、Ge微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0188】実施例13

下記化学式(E12)で示される環状ポリシランのテトラヒドロフラン溶液をガラス基板上に塗布した後、室温で乾燥した。その後、160℃で10分間加熱し、無色

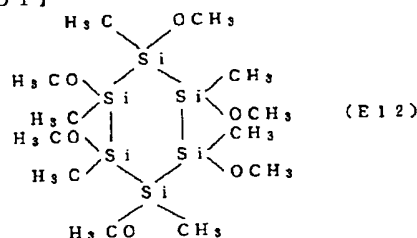
64

透明の環状ポリシラン架橋膜を得た。この膜の表面硬度は鉛筆硬度で1Hであった。

【0189】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0190】

【化31】



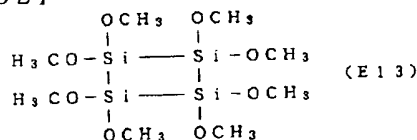
## 実施例14

下記化学式(E13)で示される環状ポリシランのテトラヒドロフラン溶液をガラス基板上に塗布した後、室温で乾燥した。その後、160℃で10分間加熱し、無色透明の環状ポリシラン架橋膜を得た。この膜の表面硬度は鉛筆硬度で5Hであった。

【0191】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0192】

【化32】



## 実施例15

1リットルの3口フラスコに金属リチウム8gおよびジエチルエーテル150mlを入れ、還流管と滴下ロートを装着し、アルゴン雰囲気中で30℃に保持した。この混合物にジターシャリプトキシジクロロシラン110gのジエチルエーテル溶液30mlを1時間かけて滴下した後、30℃で攪拌した。その後、ガラスフィルターを用いて加圧ろ過した。得られたろ液から溶媒を留去した。溶媒留去後の残渣を液体カラムクロマトグラフィー

で精製して、下記化学式で示される環状ポリシラン (E 14) を得た (収量 0.5 g)。

【0193】得られたポリシランの IR および NMR スペクトルの結果を以下に示す。

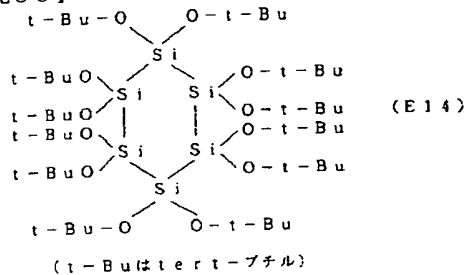
【0194】IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 700 (m), 800 (s), 1040 (s), 1185 (m), 1240 (w), 1255 (s), 1360 (s), 1385 (w), 1460 (m), 2850 (m), 2925 (s), 2975 (s)。

【0195】 $^1\text{H}$ -NMR (270 MHz, アセトン):  $\delta = 1.14$ 。

【0196】 $^{13}\text{C}$ -NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32$ 。

【0197】

【化33】



このポリシラン (E 14) および 0.1 重量% の p-トルエンスルホン酸を溶解したトルエン溶液をガラス基板上に塗布後、120°C で 30 分間加熱して、無色透明の環状ポリシラン架橋膜を得た。この膜の表面硬度は鉛筆硬度で 2H であった。

【0198】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (JIS-C2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800 nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、Si 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

#### 実施例 16

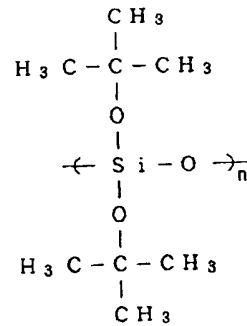
実施例 15 で用いた環状ポリシラン (E 14) 50 重量部、下記化学式で示される重量平均分子量 12000 のポリ (ジターシャリプトキシシロキサン) 50 重量部および p-トルエンスルホン酸 0.001 重量部を溶解したトルエン溶液をガラス基板上に塗布後、実施例 15 と同様の加熱処理を行い、無色透明のポリシラン架橋膜を得た。この膜の表面硬度は鉛筆硬度で 3H であった。

【0199】また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (JIS-C2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800 nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、Si 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

R、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

【0200】

【化34】



#### 実施例 17

実施例 8 において示した、置換基としてメトキシおよびメチル基を有するポリシラン (E 7、重量平均分子量 4000) の THF 溶液を石英基板上に回転塗布した後、室温で真空乾燥し、厚さ 0.8  $\mu\text{m}$  の膜を形成した。この膜の上に所定形状のマスクを重ね、このマスクを通して低圧水銀灯から 0.24 J/ $\text{cm}^2$  の条件で紫外線を照射し、露光を行った。このようにして露光部のポリシランを光酸化させて金属酸化物を生成させた。その後、この膜を 160°C で 30 分間熱風乾燥し、架橋反応を起こさせることにより、パターンニング膜 (実施例 17) を形成した。得られたパターンニング膜について屈折率を測定したところ、露光部では 1.41、未露光部では 1.58 であった。このように、1 つの膜内において屈折率の異なる部位を作り込むことができた。

【0201】未露光部についての各種測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (JIS-C2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800 nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、Si 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

【0202】一方、比較のために、重量平均分子量 20000 のポリ (フェニルヘキシルシリレン) のトルエン溶液を石英基板上に回転塗布した後、80°C に加熱して真空乾燥し、厚さ 0.8  $\mu\text{m}$  の膜を形成した。この膜に対して上記と全く同様にして露光を行うことによりパターンニング膜 (比較例 17) を形成した。

【0203】次に、実施例 17 および比較例 17 のパターンニング膜について以下のようにして耐光性を評価した。各パターンニング膜と蛍光物質を塗布した蛍光板とを重ね、パターンニング膜から 10 cm 離れた位置に紫外線源として 10 W の低圧水銀灯を配置した。低圧水銀灯か

らパターンニング膜に紫外線を照射して、蛍光板からの可視発光を観測した。この場合、パターンニング膜の未露光部ではポリシランが残存していれば紫外線が吸収されるのに対し、露光部では紫外線が透過する。したがって、パターンニング膜のパターンに対応する蛍光板からの発光パターンを目視で確認できる。しかし、未露光部のポリシランが紫外線照射により損傷を受け、紫外線を十分に吸収しなくなると、蛍光板からの発光パターンは認められなくなる。

【0204】この試験の結果、実施例17のパターンニング膜については照射5時間後でも発光パターンが確認できたのに対して、比較例17のパターンニング膜については照射4分後に発光パターンが確認できなくなった。このことから、実施例17のパターンニング膜は、比較例17のものに比べて、非常に優れた耐光性を持つことがわかった。

【0205】また、表面硬度は実施例17で2H、比較例17で2Bであり、硬度の点でも実施例17の方が優れていた。

#### 【0206】実施例18

露光後の加熱条件を80℃、10分間とした以外は実施例17と同様にしてポリシラン(E7)のパターンニング膜を形成した。また、テトラエトキシシラン30gおよびエタノール60gおよび水溶液12mlに塩酸0.1mlを加え、室温で3時間攪拌してSiO<sub>2</sub>ゾルを調製した。このSiO<sub>2</sub>ゾルに、上記パターンニング膜を室温で10分間浸漬した。その後、パターンニング膜を取り出し、純水で軽く洗浄した後、120℃で20分間熱風加熱乾燥した。このパターンニング膜について、実施例17と同様に蛍光板を用いてその発光パターンを観察したところ、照射5時間後でも発光パターンが確認できた。また、このパターンニング膜の表面硬度を測定したところ鉛筆硬度で6Hであり、SiO<sub>2</sub>ゾルを含浸させていない実施例17のものに比べて表面硬度が向上した。

【0207】未露光部についての各種測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0208】実施例19

実施例17と同様に、ポリシラン(E7)のTHF溶液を石英基板上に回転塗布した後、室温で真空乾燥し、厚さ1.5μmのポリシラン膜を形成した。この膜の上に所定の光導波路の形状を有するマスクを重ね、このマスクを通して低圧水銀灯から0.24J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線を照射し、露光を行った。その後、この膜を160℃で30分間熱風乾燥し、未露光部において架橋反応

を起こさせることにより、パターンニング膜を形成した。得られたパターンニング膜について屈折率を測定したところ、露光部では1.41、未露光部では1.58であった。このパターンニング膜について、光源としてNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの第2高調波で励起した色素レーザー(波長:560nm)を用い、光導波路としての動作試験を行ったところ、良好に動作した。

【0209】未露光部についての各種測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0210】実施例20

実施例1と同様に、分子量420000のポリシラン(E1)70mgおよびテトラエトキシシラン(TEOS)70mgをエタノール2.5mlに溶解した。この溶液を室温で攪拌しながら、28%アンモニア水0.5mlとエタノール5mlとの混合溶液を加え、室温で12時間攪拌した。次に、全液量が1ml程度になるまで溶媒を除去して濃縮し塗布液を調製した。その後、この塗布液を石英基板上に回転塗布した。基板上の塗布液を室温で約1時間風乾して膜を形成した後、パターンニングした。このパターンニング膜について、実施例17と同様に蛍光板を用いてその発光パターンを観察したところ、照射5時間後でも発光パターンが確認できた。

【0211】未露光部についての各種測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えていた。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0212】実施例21

図8に示すようにガラス基板の全面に金電極81を形成した。次に、置換基としてメトキシ基とメチル基とを有するポリシラン(E7)のTHF溶液を調製し、この溶液を金電極81上に塗布して膜(図示せず)を形成した。次いで、図8のA領域に低圧水銀灯から5J/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線を照射して、この領域の膜を露光した。さらに、120℃で700秒間加熱して膜をゲル化させた。その後、露光部(A領域)および未露光部にそれぞれ金電極82、82を真空蒸着した。この試料について、上下の金電極81-金電極82間に20Vの電圧を印加して抵抗率を測定したところ、未露光部では $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、露光部では $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0213】未露光部についての各種測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0214】実施例22

プリント基板の配線を接続するためにガラス複合材料を用いた例を図9および図10(a)~(d)を参照して説明する。まず、プリント基板91上に銅電極92を形成した(図9および図10(a))。次に、ポリシラン(E7)のTHF溶液を調製し、この溶液をプリント基板91の全面に塗布して膜93を形成した(図10(b))。次いで、膜93の上に所定のパターンを有するマスク94を配置し、露光用光源95からマスク94を通して銅電極92の領域以外の領域に紫外線を照射した(図10(c))。さらに、膜93の上にリード96が形成された電子部品97を、リード96を銅電極92に対して位置合わせして圧着させた。その後、120℃で700秒間加熱して膜93をゲル化させた。この結果、未露光部は低抵抗膜93'、露光部は高抵抗膜93''となる。一方、リード96と銅電極92の間およびその他の領域の電子部品97とプリント基板91との間が低抵抗膜93'、高抵抗膜93''で相互に接続された。

【0215】得られたプリント配線基板について、銅電極92と電子部品97のリード96との間の低抵抗膜93'(電気的接合面積 $4 \text{ mm}^2$ )の抵抗を測定したところ、3Ωであった。また、電子部品97をプリント基板からはがしたところ、接着力は1kg重/ $\text{cm}^2$ であった。

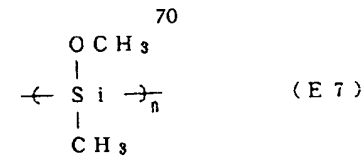
【0216】未露光部についての各種測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0217】実施例23(EL素子)

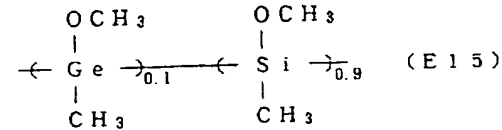
本実施例においては、ポリシランとして、メトキシ基およびメチル基を有するポリシラン(E7、再掲)、下記化学式で示されるポリシラン(E15)、またはポリ(フェニルメチルシリレン)(X、比較例)を用いて、図1に示す発光素子を作製した。

【0218】

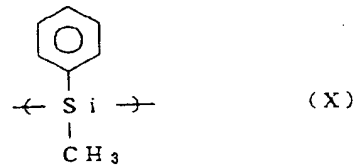
【化35】



(分子量2800)



(分子量2500)



(分子量4000)

(実施例23-1): ガラス基板11上にホール注入電極12としてITO電極を形成したものを、沸騰したイソプロピルアルコール中に入れて1分間超音波洗浄を行った。次に、このガラス基板/ITO電極上にポリシラン(E7)のTHF溶液を100nmの厚さに塗布し、窒素雰囲気下において120℃で500秒間加熱してポリシラン(E7)をゲル化させ、ガラス複合膜を形成した。このガラス複合膜は、発光層13として機能するとともに、ホール輸送層および電子輸送層としても機能する。このガラス複合膜上に原子比でMg:Al=10:1のMg・Al合金を700nmの厚さに蒸着し、電子注入電極14を形成した。このようにして、電界発光素子(EL素子)を作製した。

【0219】なお、発光層13を構成するガラス複合膜について、KBr法によって赤外吸収スペクトルを測定したところ、1000~1100 $\text{cm}^{-1}$ にSi-O-Si結合に起因する吸収が観測された。このガラス複合膜について、NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーのアルコキシ基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、このガラス複合膜の組成比を2次イオン質量分析法により測定したところ、C原子が原子組成比で5%含まれていることが確認された。さらに4本の結合手が全てSi-Si結合を形成するSi原子をXPSで定量したところ、このようなSi原子組成比は0.1%以下であることがわかった。

50 【0220】(実施例23-2~23-5): 発光層の



形成工程を以下のように変更した以外は実施例23-1と同様にしてEL素子を作製した。すなわち、発光層形成時に、120℃で500秒の加熱処理によりポリシラン(E7)をゲル化させてガラス複合膜を形成した後、さらに低圧水銀灯から10、50、250または2500 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で紫外線を照射した。

【0221】(実施例23-6)：ポリシラン(E7)の代わりに、ポリシラン(E15)を用いた以外は実施例23-1と同様にしてEL素子を作製した。

【0222】(実施例23-7~23-9)：発光層の形成工程を以下のように変更した以外は実施例23-6と同様にしてEL素子を作製した。すなわち、発光層形成時の加熱温度を160℃に設定し、加熱時間を30、300または3000秒としてポリシラン(E7)をゲル化させてガラス複合膜を形成した。

【0223】(比較例23)：ポリシラン(E7)の代わりに、ポリ(フェニルメチルシリレン)(X)を用いた以外は実施例23-1と同様にしてEL素子を作製した。以上のようにして作製された各EL素子について、ITO電極が+10Vとなるように直流電圧を印加し、EL特性を評価した。具体的には、発光中心エネルギー(発光波長に対応する)、ならびに初期および100時間後の輝度を測定した。各実施例の処理条件およびEL\*

\*特性をまとめて下記表1に示す。

【0224】表1の結果について考察する。まず、実施例23-1~23-5に着目すると、紫外線露光量と発光中心エネルギーとの間には以下のような関係があることがわかる。すなわち、発光中心エネルギーは露光量の増加とともに、最初減少し(実施例23-2、23-3)、その後増加し(実施例23-4)、その後EL発光が観測されなくなっている(実施例23-5)。この現象に関しては、露光量が50 mJ/cm<sup>2</sup>までならば架橋度が高くなることに伴ってポリシラン鎖と酸素原子との間の共役効果が広がって発光中心エネルギーを低下させるが、露光量がさらに増加するとポリシラン鎖の分解の進行により上記と逆の影響が生じていると解釈できる。また、実施例23-6と実施例23-1との比較から、ポリシランとポリゲルマンとの共重合体では発光中心エネルギーが低下することがわかる。さらに、実施例23-7~23-9の比較から、160℃における架橋時の加熱時間が長くなると、発光中心エネルギーが増加していることがわかる。これは、160℃では加熱時間が長くなるにつれて、ポリシラン鎖の分解が進行するためであると考えられる。

【0225】

【表1】

	ポリマー	加熱温度 ℃	加熱時間 秒	紫外線露光量 mJ/cm <sup>2</sup>	発光中心 エネルギー eV	発光輝度 cd/m <sup>2</sup>	
						初期	100時間後
実施例23-1	E7	120	500	0	3.0	50	45
実施例23-2	E7	120	500	10	2.4	50	45
実施例23-3	E7	120	500	50	1.65	49	44
実施例23-4	E7	120	500	250	2.0	30	25
実施例23-5	E7	120	500	2500	発光なし	-	-
実施例23-6	E15	120	500	0	2.5	40	32
実施例23-7	E7	160	30	0	1.65	43	37
実施例23-8	E7	160	300	0	2.5	39	33
実施例23-9	E7	160	3000	0	2.8	35	30
比較例23	X	120	500	0	発光なし	-	-

#### 実施例24 (EL素子)

図11(a)に示すように、ガラス基板11上にホール注入電極12としてITO電極を形成した後、平行な2本のストライプ状にパターンニングした。このガラス基板/ITO電極を、沸騰したイソプロピルアルコール中に入れて1分間超音波洗浄を行った。次に、このガラス基板/ITO電極上にポリシラン(E7)のTHF溶液を100nmの厚さに塗布した。つづいて、図11(b)に示すように、ポリシラン膜の4隅のうちB、C、Dの領域に、低圧水銀灯から所定形状のマスクを通して、そ

れぞれ10、50または2500 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で紫外線を照射した(A領域に相当する部分には紫外線を照射していない)。その後、120℃で500秒間加熱してポリシラン(E7)をゲル化させ、発光層13となるガラス複合膜を形成した。さらに、図11(c)に示すように、ガラス複合膜上に原子比でMg・Al合金を700nmの厚さに蒸着した。これを上記ITO電極とパターンと直交する平行な2本のストライプ状にパターンニングし、電子注入電極14を形成した。このようにしてEL素子を作製した。

【0226】このEL素子のA～Dの各領域に10Vの直流電圧を印加してEL特性を調べた。その結果、A領域では青色発光、B領域では緑色発光、C領域では赤色発光が観測され、D領域では発光は観測されなかった。したがって、各電極を適当に選択することにより、A～Cの各領域における発光を同時にまたは独立して制御することができる。

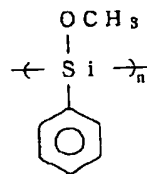
【0227】実施例25 (EL素子)

本実施例においては、ポリシラン類として下記化学式で示されるポリシラン(E16)、ポリゲルマン(E16')、ポリスタナン(E16'')、ポリシラン(E7、再掲)、ポリゲルマン(E7')またはポリスタナン(E7'')を用い、また必要に応じて下記化学式で示されるAlq<sub>3</sub>を用いて、図1または図2に示す発光素子を作製した。

【0228】

【化36】

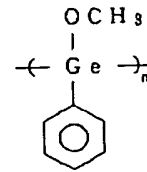
20



74

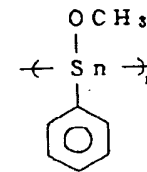
(E16)

(分子量12000)



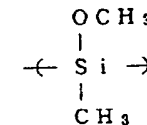
(E16')

(分子量2000)



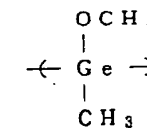
(E16'')

(分子量2000)



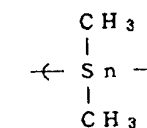
(E7)

(分子量2800)



(E7')

(分子量10000)

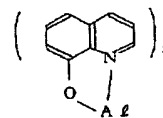


(E7'')

(分子量2000)

【0229】

【化37】



40

(実施例25-1) : ガラス基板11上にホール注入電極12としてITO電極を形成したものを、煮沸したイソプロピルアルコール中に入れて1分間超音波洗浄を行った。次に、このガラス基板/ITO電極上にポリシラン(E16)のTHF溶液を100nmの厚さに塗布し、窒素雰囲気下において160℃で10分間加熱してポリシラン(E16)をゲル化させ、ガラス複合膜を形成した。このガラス複合膜は、発光層13として機能するとともに、ホール輸送層および電子輸送層としても機

50

能する。このガラス複合膜上に原子比でMg : Al = 10 : 1のMg・Al合金を700nmの厚さに蒸着し、電子注入電極14を形成した。このようにして、図1に示すEL素子を作製した。

【0230】なお、ここで得られたガラス複合膜について、NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーのアルコキシル基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、4本の結合手が全てSi-Si結合を形成するSi原子をXPSで定量したところ、このようなSi原子組成比は0.2%以下であることがわかった。

【0231】(実施例25-2~25-6) : ポリシラン(E16)の代わりに、ポリゲルマン(E16')、ポリスタナン(E16'')、ポリシラン(E7)、ポリゲルマン(E7')、ポリスタナン(E7'')をそれぞれ用いた以外は実施例25-1と同様にして図1に示すEL素子を作製した。

【0232】(実施例25-7) : ガラス基板21上にホール注入電極22としてITO電極を形成したものを、沸騰したイソプロピルアルコール中に入れて1分間超音波洗浄を行った。次に、このガラス基板/ITO電極上にポリシラン(E16)のTHF溶液を100nmの厚さに塗布し、窒素雰囲気下において160℃で10分間加熱してポリシラン(E16)をゲル化させ、ガラス複合膜を形成した。このガラス複合膜は、ホール輸送層23として機能する。このガラス複合膜上にAlq<sub>3</sub>を $7 \times 10^{-7}$  torrの真空中において0.1nm/secの成膜速度で50nmの厚さに真空蒸着した。このAlq<sub>3</sub>層は発光層24として機能するとともに、電子輸送層としても機能する。さらに、このAlq<sub>3</sub>層上に、原子比でMg : Al = 10 : 1のMg・Al合金を700nmの厚さに蒸着し、電子注入電極25を形成した。このようにして、図2に示すEL素子を作製した。

【0233】なお、ここで得られたガラス複合膜について、NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーのアルコキシル基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。

【0234】(実施例25-8~25-12) : ポリシラン(E16)の代わりに、ポリゲルマン(E16')、ポリスタナン(E16'')、ポリシラン(E7)、ポリゲルマン(E7')、ポリスタナン(E7'')をそれぞれ用いた以外は実施例25-7と同様にして図2に示すEL素子を作製した。

【0235】(実施例25-13) : ガラス基板11上にホール注入電極12としてITO電極を形成したものを、沸騰したイソプロピルアルコール中に入れて1分間超音波洗浄を行った。次に、このガラス基板/ITO電極上にポリシラン(E16)1wt%、Alq<sub>3</sub>0.7wt%およびジブチルエーテル98.3wt%からなる溶液を100nmの厚さに塗布し、窒素雰囲気下におい

て160℃で10分間加熱してポリシラン(E16)をゲル化させ、Alq<sub>3</sub>を含有するガラス複合膜を形成した。このAlq<sub>3</sub>混合ガラス複合膜は、発光層13として機能するとともに、ホール輸送層および電子輸送層としても機能する。このガラス複合膜上に原子比でMg : Al = 10 : 1のMg・Al合金を700nmの厚さに蒸着し、電子注入電極14を形成した。このようにして、図1に示すEL素子を作製した。

【0236】(実施例25-14~25-18) : ポリシラン(E16)の代わりに、ポリゲルマン(E16')、ポリスタナン(E16'')、ポリシラン(E7)、ポリゲルマン(E7')、ポリスタナン(E7'')をそれぞれ用いた以外は実施例25-13と同様にして図1に示すEL素子を作製した。

【0237】以上のようにして作製された各EL素子について、ITO電極が+10Vとなるように直流電圧を印加し、EL特性を評価した。具体的には、初期および100時間後の輝度を測定した。各実施例の構成およびEL特性をまとめて下記表2に示す。

【0238】表2から、ポリシラン類とともにAlq<sub>3</sub>を併用した実施例25-7~25-18のEL素子では輝度が向上していることがわかる。また、Alq<sub>3</sub>混合ガラス複合膜を有する実施例25-13~25-18のEL素子は耐久性に非常に優れていることがわかる。

【0239】

【表2】

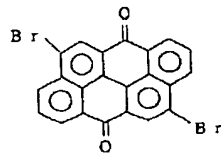
	ポリマー	Alq <sub>3</sub>	発光輝度 cd/m <sup>2</sup>	
			初期	100時間後
実施例25-1	E16	-	50	40
実施例25-2	E16'	-	45	41
実施例25-3	E16''	-	40	37
実施例25-4	E7	-	40	35
実施例25-5	E7'	-	36	31
実施例25-6	E7''	-	30	26
実施例25-7	E16	積層	180	160
実施例25-8	E16'	積層	170	150
実施例25-9	E16''	積層	150	120
実施例25-10	E7	積層	160	120
実施例25-11	E7'	積層	130	100
実施例25-12	E7''	積層	100	80
実施例25-13	E16	混合	150	148
実施例25-14	E16'	混合	140	136
実施例25-15	E16''	混合	120	110
実施例25-16	E7	混合	120	115
実施例25-17	E7'	混合	110	107
実施例25-18	E7''	混合	100	90

#### 実施例26（電子写真感光体）

本実施例においては、ポリシラン類として実施例25で用いたポリシラン（E16）、ポリゲルマン（E16'）、ポリスタナン（E16''）、ポリシラン（E7）、ポリゲルマン（E7'）またはポリスタナン（E7''）を用い、電荷発生物質として亜鉛フタロシアニン（ZnPc）または下記化学式で示されるジプロモアントロン（DBAA）を用いて、図3または図4に示す電子写真感光体を作製した。

【0240】

【化38】



（実施例26-1）：アルミニウム基板31を用意した。また、電荷発生物質としての亜鉛フタロシアニン（ZnPc）10重量部、ポリビニルブチラール5重量部およびメチルエチルケトン85重量部を混合し、サンドミルで十分に分散させて電荷発生層に用いる組成物を調製した。この組成物を上記アルミニウム基板31上にバーコーターにより塗布した後、加熱して乾燥し、膜厚

0.3 μmの電荷発生層32を形成した。また、ポリシラン（E16）20重量部をジエチルエーテル80重量部に溶解した溶液を調製した。この溶液を上記電荷発生層32上にバーコーターにより塗布した後、160℃で15分間加熱してゲル化させ、膜厚12 μmのガラス複合膜からなる電荷輸送層33を形成した。このようにして、図3に示す電子写真感光体を作製した。

【0241】なお、ここで得られたガラス複合膜について、NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーのアルコキシル基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。

【0242】（実施例26-2～26-6）：ポリシラン（E16）の代わりに、ポリゲルマン（E16'）、ポリスタナン（E16''）、ポリシラン（E7）、ポリゲルマン（E7'）、ポリスタナン（E7''）をそれぞれ用いた以外は実施例26-1と同様にして図3に示す電子写真感光体を作製した。

【0243】（実施例26-7）：アルミニウム基板41を用意した。また、ポリシラン（E16）20重量部をジエチルエーテル80重量部に溶解した溶液を調製した。この溶液を上記アルミニウム基板41上にバーコーターにより塗布した後、160℃で15分間加熱してゲル化させ、膜厚12 μmのガラス複合膜からなる電荷輸送層42を形成した。また、電荷発生物質としてのジプロモアントロン（DBAA）5重量部、ポリシラン（E16）10重量部およびジエチルエーテル85重量部を混合し、ボールミルで十分に分散させて電荷発生層に用いる組成物を調製した。この組成物を上記電荷輸送層42上にワイヤーバーにより塗布した後、160℃で10分間加熱して硬化させ、膜厚0.3 μmの電荷発生層43を形成した。このようにして、図4に示す電子写真感光体を作製した。

【0244】得られた各電子写真感光体について以下のようにして特性を評価した。すなわち、各電子写真感光体を静電複写紙試験装置（川口電気製、Model SP-428）を用い、スタティック方式でコロナ帯電し、暗所で1秒間保持した後、照度2.5ルクスで露光した。なお、コロナ帯電時の印加電圧は実施例26-1～26-6では-5 kV、実施例26-7では+5 kVとした。この試験により、帯電特性として表面電位（V<sub>s</sub>）および1秒間暗減衰させたときの表面電位（V<sub>1</sub>）を1/2に減衰させるのに必要な露光量（E<sub>1/2</sub>）を測定した。また、各電子写真感光体を照度20ルクス・秒という強露光後の残留電位（V<sub>r</sub>）を測定した。さらに、各電子写真感光体をPPC複写機（東芝製、Leody 9240）の感光ドラム用シリンダに貼り付けて、1500枚の複写を行なった後、上記静電複写紙試験装置により残留電位（V<sub>r</sub>'）を測定した。これらの結果を下記表3に示す。

【0245】

〔表3〕

	ポリマー	電荷発生物質	$E_{1/2}$ V	$V_r$ V	$V_{r'}$ V
実施例26-1	E16	ZnPc	1.2	-1	-5
実施例26-2	E16'	ZnPc	1.2	-1	-6
実施例26-3	E16''	ZnPc	1.1	-1	-4
実施例26-4	E7	ZnPc	1.3	-1	-5
実施例26-5	E7'	ZnPc	1.2	-1	-5
実施例26-6	E7''	ZnPc	1.2	0	-4
実施例26-7	E16	DBAA	4.3	+1	+10

## 実施例27（非線形光学素子）

実施例1で用いたポリシラン（E1）80mgとテトラエトキシシラン（TEOS）80mgのエタノール溶液3.3mlを30℃で攪拌しながら、30%アンモニア水0.5mlとエタノール5mlとの混合溶液を加え、室温で12時間攪拌した。この溶液を1cm×1cm×3cmの石英ガラスセルに入れ、真空乾燥後、120℃で30分間加熱してガラス複合材料を得た。

【0246】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。

【0247】得られた石英ガラスセル中のガラス複合材料を位相共役波が発生する配置とし、QスイッチYAGレーザーの第3高調波（波長355nm）を500kW/cm<sup>2</sup>のピークパワー、繰り返し周波数10Hz、半値全幅10nsecで照射し、3次の非線形光学定数を測定した。その結果、 $\chi^{(3)} = 3 \times 10^{-9}$  (esu) という値が得られた。また、200時間経過後においても、吸収係数および $\chi^{(3)}$ は2%しか減少しなかった。この劣化の程度は、非線形光学材料としてポリジヘキシルシランの場合と比較して1/40以下であった。

## 【0248】実施例28（非線形光学素子）

実施例6で用いた、置換基としてターシャリプトキシ基を有するポリシラン（E4）をプレスしてフィルムを形成した。このフィルムを開放容器に入れた6Nの塩酸水溶液とともにデンケータ中に封入し、室温で2日間放置し、塩酸蒸気にさらした。さらに、フィルムを塩酸蒸気雰囲気下のまま150℃で4時間加熱した。このフィルムの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1020cm<sup>-1</sup>付近の吸収の増大が観測され、新たにSi-O-Si結合が生じたことが確認された。一方、t-ブチル基に起因する吸収は消失した。また、膜質の硬化が認められた。これらのことから、酸触媒の存在下で加熱したことによってポリシラン（E4）のt-ブチル基が分解して、生じたシラノール基が相互に縮合し、ケイ酸ガラス類似構造が生成したと考えられる。

【0249】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。また、遠赤外IRスペクトルではSi-Siの吸収が観測され、IRスペクトルではSi-O-Siに起因する吸収が観測された。

20 【0250】得られたガラス複合材料を位相共役波が発生する配置とし、QスイッチYAGレーザーの第3高調波（波長355nm）を500kW/cm<sup>2</sup>のピークパワーで照射し、3次の非線形光学定数を測定した。その結果、 $\chi^{(3)} = 3 \times 10^{-9}$  (esu) という値が得られた。また、20000回発振した後においても、吸収係数および $\chi^{(3)}$ は2%しか減少しなかった。この劣化の程度は、非線形光学材料としてポリジヘキシルシランを用いた場合と比較して1/40以下であった。

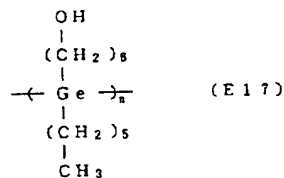
## 実施例29（非線形光学素子）

30 ポリシラン（E1）の代わりに下記化学式で示されるポリゲルマン（E17）を用いた以外は実施例27と同様にしてガラス複合材料を得た。

【0251】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Ge微結晶に起因するピークは観測されなかった。

【0252】

〔化39〕



(分子量3000)

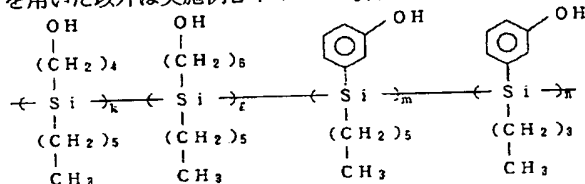
得られたガラス複合材料を位相共役波が発生する配置とし、QスイッチYAGレーザーの第3高調波（波長355nm）を500kW/cm<sup>2</sup>のピークパワーで照射

50 し、3次の非線形光学定数を測定した。その結果、 $\chi$

$\chi^{(1)} = 3 \times 10^{-9}$  (esu) という値が得られた。また、20000回共振した後においても、吸収係数および $\chi^{(1)}$ は25%しか減少しなかった。この劣化の程度は、架橋処理を施していないポリゲルマンの場合と比較して1/3以下であった。

【0253】実施例30（非線形光学素子）

ポリシラン（E1）の代わりに下記化学式で示されるポリシラン共重合体（E18）を用いた以外は実施例27\*



(分子量5000)

(E18)

得られたガラス複合材料について、モードロックTi：サファイアレーザーの第2高調波（波長400nm）をパルス幅100フェムト秒（ $100 \times 10^{-15}$ 秒）、繰り返し周波数82MHzで照射してフォトンエコー実験を行った。その結果、フォトンエコーの記憶時間が800ピコ秒（ $800 \times 10^{-12}$ 秒）であることがわかった。

【0256】実施例31（非線形光学素子）

ポリシラン（E1）80mgとテトラエトキシシラン（TEOS）80mgのエタノール溶液3.3mlを30℃で攪拌しながら、30%アンモニア水0.5mlとエタノール5mlとの混合溶液を加え、室温で12時間攪拌した。この溶液を濃縮した後、ガラス基板上に回転塗布した。これを乾燥後、100℃で40分間加熱してゲル化し、無色透明の膜を得た。

【0257】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。

【0258】この膜をレジストをマスクとして4%フッ酸水溶液でエッチングすることにより、図5に示ような形状の導波路型光スイッチング素子を作製した。なお、導波路の幅は100μmとした。

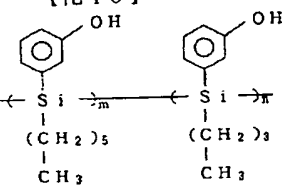
【0259】導波路57の外側にフォトダイオードを設置し、導波路57からの出力をモニターしながら以下のような実験を行った。まず、導波路53からQスイッチ

\*と同様にしてガラス複合材料を得た。

【0254】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。

【0255】

【化40】



YAGレーザーの第3高調波（波長355nm）を500kW/cm<sup>2</sup>のピークパワーで入射した場合、導波路57からの出力は観測できなかった。次に、導波路53および導波路54から同時にそれぞれQスイッチYAGレーザーの第3高調波（波長355nm）を500kW/cm<sup>2</sup>のピークパワーで入射した場合、3次の非線形現象発生部52において回折が生じたため、導波路57から回折光を観測することができた。

【0260】実施例32（レーザー素子）

下記化学式で示されるポリシラン共重合体（E19）80mgとテトラエトキシシラン（TEOS）80mgのエタノール溶液3.3mlを30℃で攪拌しながら、30%アンモニア水0.5mlとエタノール5mlとの混合溶液を加え、室温で12時間攪拌した。この溶液を1cm×1cm×3cmの石英ガラスセルに入れ、真空乾燥により溶媒を除去してガラス複合材料を得た。このガラス複合材料の吸収ピーク波長は331nm、半値全幅は100nm程度、発光ピーク波長は373nm、半値全幅は40nm程度であった。

【0261】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。

【0262】

【化41】

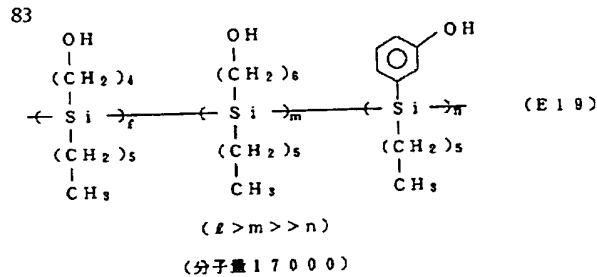


図12に示すように、得られた石英ガラスセル中のガラス複合材料をレーザー媒質71として用い、これをミラー72（反射率100%）およびミラー73（反射率40%）からなる共振器中に設置し、これらのミラー72、73と直交するように1対の電極（図示せず）を設けた。このレーザー媒質71に、QスイッチNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの第4高調波（波長266nm）をシリンドリカルレンズ76で集光して照射した。この励起レーザー光のピークパワーは1kW/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数は5kHz、パルス幅は200nsecであった。その結果、波長358nmのレーザー発振が観測された。レーザー発振は光の指向性および励起強度と発振強度との非線形関係から確認した。発振レーザー光のピークパワーは5W/cm<sup>2</sup>であった。また、20000回発振した後もピークパワーは5%しか劣化しなかった。この劣化の程度は、レーザー媒質としてポリジヘキシルシランを用いた場合と比較して1/18以下であった。

【0263】次に、以下のようにして図13に示すような小型レーザーを作製した。まず、上記石英セルを割って、レーザー媒質であるガラス複合材料を取り出し、対向する2表面にそれぞれ共振器を構成するミラー72、73となる金を蒸着した。このとき、一方のミラー72の反射率が95%、他方のミラー73の反射率が60%となるように調整した。このミラー付きレーザー媒質に対して1対の電極（図示せず）を設け、励起光源としての1200W高圧キセノンランプ77、プリズム78、空間フィルター79、およびシリンドリカルレンズ76とともにパッケージングした。これらの光学系は、光源からの光をプリズム78および空間フィルター79で分光することにより、波長350nmの光をカットしたピーク波長250nmの励起光をレーザー媒質71に照射するように配置した。また、このパッケージの大きさは20cm×8cm×5cmであった。このような小型レーザーで波長358nm、パワー30mWのレーザー光を得ることができた。

#### 【0264】実施例33（レーザー素子）

実施例6で用いた、置換基としてターシャリプトキシ基を有するポリシラン（E4）をプレスしてフィルムを形成した。このフィルムを開放容器に入れた6Nの塩酸水溶液とともにデシケータ中に封入し、室温で2日間放置し、塩酸蒸気にさらした。さらに、フィルムを塩酸蒸気

雰囲気下のまま150℃で4時間加熱した。このフィルムの赤外吸収スペクトルを測定したところ、1020cm<sup>-1</sup>付近の吸収の増大が観測され、新たにSi-O-Si結合が生じたことが確認された。一方、t-ブチル基に起因する吸収は消失した。また、膜質の硬化が認められた。これらのことから、酸触媒の存在下で加熱したことによってポリシラン（E4）のt-ブチル基が分解して、生じたシラノール基が相互に縮合し、ケイ酸ガラス類似構造が生成したと考えられる。このガラス複合材料の吸収ピーク波長は315nm付近、半値全幅は100nm程度、発光ピーク波長は360nm付近、半値全幅は40nm程度であった。

【0265】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。また、遠赤外IRスペクトルではSi-Siの吸収が観測され、IRスペクトルではSi-O-Siに起因する吸収が観測された。

【0266】得られたガラス複合材料をレーザー媒質として用い、図12に示す配置でレーザー発振を試みた。励起光としてはTi:サファイアレーザーの第4高調波（波長266nm）を用いた。励起光のピークパワーは50kW/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数は80MHz、パルス幅は100fsecであった。レーザー発振は光の指向性および励起強度と発振強度との非線形関係から確認した。発振レーザー光のピークパワーは100W/cm<sup>2</sup>であった。また、20時間発振した後もピークパワーは7%しか劣化しなかった。この劣化の程度は、レーザー媒質としてポリジヘキシルシランを用いた場合と比較して1/12以下であった。

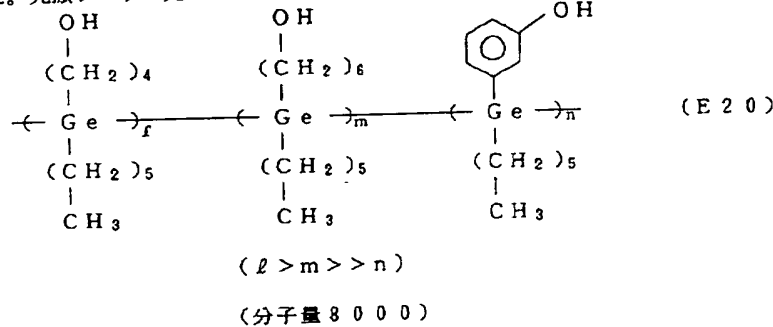
#### 【0267】実施例34（レーザー素子）

下記化学式で示されるポリゲルマン（E20）を用い、実施例32と同様にしてガラス複合材料を調製した。このガラス複合材料の吸収ピーク波長は334nm、半値全幅は90nm程度、発光ピーク波長は375nm、半値全幅は40nm程度であった。

【0268】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Ge微結晶に起因するピークは観測

されなかった。

【0269】このガラス複合材料をレーザー媒質として用い、図12に示す配置でレーザー発振を試みた。励起光としてはNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの第3高調波(波長355nm)を用いた。励起光のピークパワーは5kW/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数は5kHz、パルス幅は200nsであった。発振レーザー光のピークパワーは\*



#### 実施例35 (レーザー素子)

ポリシラン共重合体(E19)のトルエン溶液を1cm×1cm×5cmの石英ガラスセルに入れ、真空乾燥した。この石英ガラスセルを37%ホルマリン水溶液および6規定塩酸水溶液とともにデシケータ中に入れ、2週間放置した。その後、再び24時間真空乾燥してポリシランを架橋させた。次いで、テトラエトキシシラン1g、エタノール1.5g、水2gおよび塩酸0.1gの混合溶液を室温で1.5時間攪拌した後、水3gおよびアセトニトリル0.5gを加えて攪拌した浸漬液に10分間浸漬した。浸漬後、軽く水洗し、100℃で40分間加熱乾燥した。

【0271】NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点が3箇所以上であることが明らかであった。また、X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。

【0272】このガラス複合材料をレーザー媒質として用い、図12に示す配置でレーザー発振を試みた。励起光としてはNd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの第4高調波(波長266nm)を用いた。励起光のピークパワーは1kW/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数は5kHz、パルス幅は200nsであった。その結果、波長358nmのレーザー発振が観測された。レーザー発振は光の指向性および励起強度と発振強度との非線形関係から確認した。発振レーザー光のピークパワーは5W/cm<sup>2</sup>であった。また、20000回発振した後もピークパワーは40%しか劣化しなかった。この劣化の程度は、レーザー媒質としてポリジヘキシルシランを用いた場合と比較して1/2以下であった。

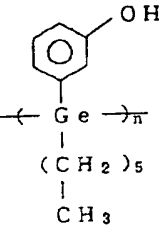
#### 【0273】実施例36

プラズマCVD反応炉の試料台にKBr基板を載せ、基

\*30W/cm<sup>2</sup>であった。また、20000回発振した後もピークパワーは15%しか劣化しなかった。この劣化の程度は、レーザー媒質として未架橋のポリゲルマンを用いた場合と比較して1/6以下であった。

【0270】

【化42】



板温度を-100℃に保持した。この反応炉内に2%のシランガスを含有する水素ガスを流して全ガス圧0.3torrを設定し、RFパワー密度0.2W/cm<sup>2</sup>でプラズマを発生させ、基板上に膜厚0.5μmの薄膜を堆積した。この薄膜のIRスペクトルを測定したところ、2160cm<sup>-1</sup>近傍にSi-Si結合に起因する吸収が観測され、この薄膜がポリシランであることが確認できた。

【0274】上記と同様にKBr基板上にポリシラン膜を形成した後、そのまま反応炉中に1%の酸素を含有するアルゴンガスを30分間流し、さらに60℃に加熱した。IRスペクトルを測定したところ、1100cm<sup>-1</sup>近傍にSi-O-Si結合に起因する吸収が観測された。このことから、KBr基板上に酸素架橋したポリシラン複合材料が形成されていることが確認できた。このガラス複合膜の表面硬度は鉛筆硬度で1Hであった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は3×10<sup>8</sup>Ω・cm以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0275】次に、石英基板の上に、上記と同様な方法で、プラズマCVDによる厚さ0.1μmのポリシラン薄膜の形成、酸素希釈ガスによる水酸基置換、および加熱による架橋を繰り返して行い、最終的に厚さ2μmのポリシラン複合材料の薄膜を形成した。このポリシラン複合材料については、吸収スペクトルでは360nmにピークが観測され、発光スペクトルでは370nmにピークが観測された。また、室温での発光効率率は19%と



十分高いものであった。

【0276】このポリシラン複合材料の耐光性を評価したところ、355nmのQスイッチYAGレーザーの第三高調波（平均パワー密度1W/cm<sup>2</sup>、繰り返し1kHz、ピークパワー3.3kHz、半値全幅300ns）を5時間照射した後の発光量は3%低下しただけであった。

#### 【0277】実施例37

図14に示すような発光素子とトランジスタとを有する集積回路を作製した。この素子は、発光材料であるポリシラン複合材料の両端にそれぞれ電極となるMOSトランジスタの拡散層を接続した構造を有する。

【0278】まず、p型シリコン基板101の発光部となる領域を選択的にエッチングしてトレンチを形成する。このトレンチの底部にミラーとして機能するAl層102をスパッタリングにより形成する。このAl層102上に酸化膜103を堆積する。この酸化膜103上に、実施例36と同様な方法、すなわちプラズマCVDによるポリシラン薄膜の形成、酸素希釈ガスによる水酸基置換、および加熱による架橋を行い、発光層となる厚さ500nmの酸素架橋したポリシラン複合膜104を形成する。

【0279】次に、一方の電極が形成される領域を選択的にエッチングしてトレンチを形成し、その底部に酸化膜103を堆積する。トレンチ内にポリシリコンを堆積した後、アニールして単結晶化する。このポリシリコンに砒素をイオン注入し、アニールしてさらに単結晶化を進めてn<sup>+</sup>型拡散層105を形成する。同様に、他方の電極が形成される領域を選択的にエッチングしてトレンチを形成し、その底部に酸化膜103を堆積する。トレンチ内にポリシリコンを堆積した後、アニールして単結晶化する。このポリシリコンにホウ素をイオン注入し、アニールしてさらに単結晶化を進めてp<sup>+</sup>型拡散層106を形成する。これらの2つの電極は共振器を形成しないように非平行に形成されている。

【0280】さらに、n型ウェル領域107、n<sup>+</sup>型拡散層108、p<sup>+</sup>型拡散層109、ゲート絶縁膜110、ゲート電極111、112を順次形成して、素子を作製した。

【0281】2つのMOSトランジスタをオンにして、それぞれn<sup>+</sup>型拡散層105に+12V、p<sup>+</sup>型拡散層106に-12Vの電圧を印加した。この結果、発光素子から370nmの発光が生じた。

#### 【0282】実施例38

アルゴン雰囲気中でポリ（フェニルヘキシルシリレン）（重量平均分子量Mw=100万）1gの塩化メチレン溶液20mlにトリフルオロメタンスルホン酸0.5mlを加え、室温で1時間攪拌した。この溶液にエタノール5mlとトリエチルアミン1.5mlとの混合溶液を加え、さらに室温で1時間攪拌した。その後、溶媒を除

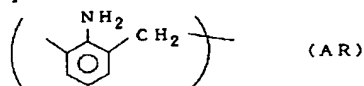
去し、30分間真空乾燥した。残渣をジエチルエーテルに溶解し、このエーテル溶液を水洗した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。その後、溶媒を除去し、真空乾燥して、既述の化学式（E2）で表される繰り返し単位を有するポリシラン（フェニル基：エトキシ基=2：8）を淡黄色油状物質として得た（収量0.5g、重量平均分子量Mw=4000）。

【0283】ポリシランとしてポリ（フェニルメチルシリレン）（重量平均分子量Mw=20000）を用い、エタノールの代わりにメタノールを用いた以外は、上記と同様な合成法により、既述の化学式（E7）で表される繰り返し単位を有するポリシラン（フェニル基：メトキシ基=2：8）を淡黄色油状物質として得た（収量0.4g、重量平均分子量Mw=2700）。

【0284】次いで、下記化学式で示される繰り返し単位を有するアニリン樹脂（AR）0.3gのN-メチルピロリジノン（NMP）溶液10mlと、上記で合成したポリシラン（E2）1gのNMP溶液10mlとを混合し、室温ですばやく攪拌した後、基板上に塗布し、真空乾燥して溶媒を除去した。さらに、アルゴン気流下において、120℃で1時間加熱乾燥して黄色透明な膜を形成した。

【0285】

【化43】



得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、320nm付近にポリシラン主鎖に起因する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100cm<sup>-1</sup>付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の<sup>29</sup>Si固体NMR測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランのSi主鎖が窒素原子を介して有機マトリックスであるアニリン樹脂と架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0286】この膜の硬度を鉛筆引っかき試験（JIS-K5400準拠）により評価したところ硬度Bであった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率（JIS-C2151準拠）は3×10<sup>6</sup>Ω・cm以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0287】さらに、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長320nmの紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間（半減期）を測定

した。比較のために一般的なポリシランである重量平均分子量 $M_w = 10000$ のポリ(フェニルヘキシルシリレン)についても同様の測定を行った。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ(フェニルヘキシルシリレン)のその10倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。さらに、ポリシラン(E2)の代わりに、ポリシラン(E7)を用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### 【0288】実施例39

アニリン樹脂(AR)のNMP溶液およびポリシラン(E2)のNMP溶液に加えて、さらにアルミニウムイソプロポキシド0.1gのNMP溶液を混合した以外は、実施例38と同様にしてポリシラン複合体膜を作製した。

【0289】得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、320nm付近にポリシラン主鎖に起因する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の $^{29}\text{Si}$ 固体NMR測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランのSi主鎖が窒素原子を介して有機マトリックスであるアニリン樹脂と架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0290】この膜の硬度を鉛筆引っかき試験(JIS-K5400準拠)により評価したところ硬度Hであった。このように実施例38の膜よりも硬度が向上しているのは、金属アルコキシドであるアルミニウムイソプロポキシドの添加による効果である。なお、こうした効果は、チタンイソプロポキシドまたはインジウムイソプロポキシドを用いた場合にも同様に認められた。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0291】また、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長320nmの紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間(半減期)を測定した。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ(フェニルヘキシルシリレン)のその10倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。

【0292】さらに、ポリシラン(E2)の代わりに、ポリシラン(E7)を用いた場合にも同様の結果が得られた。

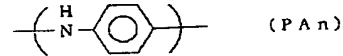
#### 【0293】実施例40

アニリン樹脂(AR)の代わりに、下記化学式で示され

る繰り返し単位を有する重量平均分子量 $M_w = 12000$ のポリアニリン(PAn)を用いた以外は実施例38と同様にしてポリシラン複合体膜を作製した。

【0294】

【化44】



得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、320nm付近にポリシラン主鎖に起因する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の $^{29}\text{Si}$ 固体NMR測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランのSi主鎖が窒素原子を介して有機マトリックスであるポリアニリンと架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0295】この膜の硬度を鉛筆引っかき試験(JIS-K5400準拠)により評価したところ硬度Bであった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0296】また、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長320nmの紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間(半減期)を測定した。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ(フェニルヘキシルシリレン)のその10倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。

【0297】さらに、ポリシラン(E2)の代わりに、ポリシラン(E7)を用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### 【0298】実施例41

ポリアニリン(PAn)のNMP溶液およびポリシラン(E2)のNMP溶液に加えて、さらにアルミニウムイソプロポキシド0.1gのNMP溶液を混合した以外は実施例40と同様にして複合体膜を作製した。

【0299】得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、320nm付近にポリシラン主鎖に起因する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の $^{29}\text{Si}$ 固体NMR測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランのSi主鎖が窒素原子を介して有機マ

トリックスであるポリアニリンと架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0300】この膜の硬度を鉛筆引っかかり試験(JIS-K5400準拠)により評価したところ硬度Hであった。このように実施例40の膜よりも硬度が向上しているのは、金属アルコキシドであるアルミニウムイソプロポキシドの添加による効果である。なお、こうした効果は、チタンイソプロポキシドまたはインジウムイソプロポキシドを用いた場合にも同様に認められた。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0301】また、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長320nmの紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間(半減期)を測定した。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ(フェニルヘキシルシリレン)のその10倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。

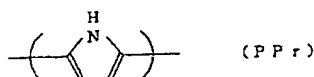
【0302】さらに、ポリシラン(E2)の代わりに、ポリシラン(E7)を用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### 【0303】実施例42

アニリン樹脂(AR)の代わりに、下記化学式で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量 $M_w = 2000$ のポリピロール(PPR)を用いた以外は実施例38と同様にしてポリシラン複合体膜を作製した。

【0304】

【化45】



得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、320nm付近にポリシラン主鎖に起因する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の $^{29}\text{Si}$ 固体NMR測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランのSi主鎖が窒素原子を介して有機マトリックスであるポリピロールと架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0305】この膜の硬度を鉛筆引っかかり試験(JIS-K5400準拠)により評価したところ硬度Bであった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot$

cm以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0306】また、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長320nmの紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間(半減期)を測定した。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ(フェニルヘキシルシリレン)のその10倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。

【0307】さらに、ポリシラン(E2)の代わりに、ポリシラン(E7)を用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### 【0308】実施例43

アニリン樹脂(AR)のNMP溶液の代わりに既述のW. S. Coblentzらの方法により合成したポリシラザンゾルを溶媒置換によりNMP溶液としたものを用い、加熱条件を150 $^{\circ}\text{C}$ 、2時間とした以外は実施例38と同様にしてポリシラン複合体膜を作製した。

【0309】得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、320nm付近にポリシラン主鎖に起因する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100 $\text{cm}^{-1}$ 付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の $^{29}\text{Si}$ 固体NMR測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランのSi主鎖が窒素原子を介して無機マトリックスであるポリシラザンゲルまたは窒化ケイ素と架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0310】この膜の硬度を鉛筆引っかかり試験(JIS-K5400準拠)により評価したところ硬度Hであった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率(JIS-C2151準拠)は $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であった。300~800nmのヘイズ率は5%以下であった。X線回折によれば、Si微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TGで算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は3箇所以上であることが明らかであった。

【0311】また、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長320nmの紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間(半減期)を測定した。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ(フェニルヘキシルシリレン)のその10倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。

【0312】さらに、ポリシラン(E2)の代わりに、

ポリシラン (E 7) を用いた場合にも同様の結果が得られた。

#### 【0313】実施例 4 4

アルゴン雰囲気中、ドライアイス-エタノール浴の温度で、ポリシラン (E 2) 1 g のジエチルエーテル溶液 100 ml を攪拌しながら、乾燥アンモニア 1 g を吹き込んだ。30 分攪拌した後、余剰ガスをリークしながら室温まで昇温し、30 分間攪拌した。その後、溶媒を除去して真空乾燥した。残渣を基板に塗布し、アルゴン気流下において 120°C で 2 時間加熱乾燥した。

【0314】得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、330 nm 付近にポリシラン主鎖に起因する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100 cm<sup>-1</sup> 付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の<sup>29</sup>S i 固体 NMR 測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランの S i 主鎖どうしが窒素原子を介して相互に架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0315】この膜の硬さを鉛筆引っかき試験 (J I S-K 5400 準拠) により評価したところ硬度 5 H であった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (J I S-C 2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800 nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、S i 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

【0316】また、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長 320 nm の紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間 (半減期) を測定した。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ (フェニルヘキシルシリレン) のその 10 倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。

【0317】また、この膜の体積抵抗率 (J I S-C 2151 準拠) は  $6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。

【0318】さらに、ポリシラン (E 2) の代わりに、ポリシラン (E 7) を用いても同様の結果が得られた。

#### 【0319】実施例 4 5

アルゴン雰囲気中で、ポリシラン (E 2) 1 g のテトラヒドロフラン (THF) 溶液 50 ml を攪拌しながら、ブチルアミン 0.5 g の THF 溶液 50 ml を加えた。すばやく攪拌した後、反応溶液を基板に塗布し、アルゴン気流下、室温で 30 分間放置した後、120°C で 2 時間加熱乾燥した。

【0320】得られた膜の可視紫外吸収スペクトルを測定したところ、330 nm 付近にポリシラン主鎖に起因

する吸収が観測された。この膜の赤外吸収スペクトルを測定したところ、900~1100 cm<sup>-1</sup> 付近に窒素-ケイ素結合およびシロキサン結合に起因する吸収が観測された。この膜の<sup>29</sup>S i 固体 NMR 測定から窒素-ケイ素結合の存在が確認された。これらの結果から、得られた膜はポリシランの S i 主鎖どうしが窒素原子を介して相互に架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0321】この膜の硬さを鉛筆引っかき試験 (J I S-K 5400 準拠) により評価したところ硬度 4 H であった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (J I S-C 2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800 nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、S i 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

【0322】また、この膜の耐光性を評価するために、低圧水銀灯を光源として波長 320 nm の紫外線を照射し、その吸収量が半分になる時間 (半減期) を測定した。その結果、本実施例で得られた膜の半減期は、ポリ (フェニルヘキシルシリレン) のその 10 倍以上であり、このポリシラン複合体膜が耐光性に優れていることがわかった。

【0323】また、この膜の体積抵抗率 (J I S-C 2151 準拠) は  $6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。

【0324】さらに、ポリシラン (E 2) の代わりに、ポリシラン (E 7) を用いても同様の結果が得られた。

#### 【0325】実施例 4 6

ポリシラン (E 2) の代わりに既述の化学式 (E 13) で示されるオクタメトキシテトラシクロシランを用いた以外は実施例 4 5 と同様にしてポリシラン複合体膜を得た。

【0326】この膜の<sup>29</sup>S i 固体 NMR 測定からケイ素-ケイ素結合および窒素-ケイ素結合の存在が確認された。この結果から、得られた膜はポリシランの S i 主鎖どうしが窒素原子を介して相互に架橋したポリシラン複合体膜であることがわかった。

【0327】この膜の硬さを鉛筆引っかき試験 (J I S-K 5400 準拠) により評価したところ硬度 4 H であった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (J I S-C 2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800 nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、S i 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0328】実施例 4 7

ポリシラン (E2) の代わりに既述の化学式 (E9) で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量  $M_w = 4100$  のポリゲルマンを用いた以外は実施例 45 と同様にしてポリゲルマン複合体膜を得た。

【0329】得られた膜の NMR 測定から、Ge-Ge 結合および窒素-Ge 結合の存在が確認された。この結果から、得られた膜はポリゲルマンの Ge 主鎖どうしが窒素原子を介して相互に架橋したポリゲルマン複合体膜であることがわかった。

【0330】この膜の硬度を鉛筆引っかき試験 (JIS-K5400 準拠) により評価したところ硬度 2H であった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (JIS-C2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、Ge 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0331】実施例 48

ポリシラン (E2) の代わりに既述の化学式 (E10) で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量  $M_w = 2000$  のポリスタナンを用いた以外は実施例 45 と同様にしてポリスタナン複合体膜を得た。

【0332】得られた複合膜の NMR 測定から、Sn-Sn 結合および窒素-Sn 結合の存在が確認された。この結果から、得られた膜はポリスタナンの Sn 主鎖どうしが窒素原子を介して相互に架橋したポリスタナン複合体膜であることがわかった。この膜の硬度を鉛筆引っかき試験 (JIS-K5400 準拠) により評価したところ硬度 3H であった。また、その他の測定結果は以下の通りであった。体積抵抗率 (JIS-C2151 準拠) は  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であった。300~800nm のヘイズ率は 5% 以下であった。X 線回折によれば、Sn 微結晶に起因するピークは観測されなかった。NMR、IR、TG で算出された前駆体ポリマーの官能基の反応率から、ポリマー鎖上における架橋点は 3 箇所以上であることが明らかであった。

#### 【0333】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、無機マトリックスや有機マトリックスにポリシラン、ポリゲルマン、ポリスタナンなどのポリマーが高い架橋密度で稠密な三次元ネットワークを形成した状態で固定され、耐久性が高く、これらのポリマーが本質的に有している光学的、電気的な性質を十分に発現でき、しかも均一な薄膜などの成形体を容易に作製することが可能なガラス複合材料を提供できる。さらに、このようなガラス複合材料を構成要素として含み、優れた特性を発現する発光素子、電子写真感光体、非線形光学素子、およびレーザー素子を提供でき、その工業的価値は非常に大き

い。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る EL 素子の一例を示す断面図。

【図 2】本発明に係る EL 素子の他の例を示す断面図。

【図 3】本発明に係る電子写真感光体の一例を示す断面図。

【図 4】本発明に係る電子写真感光体の他の例を示す断面図。

【図 5】本発明に係る非線形光学素子の一例を示す平面図。

【図 6】本発明に係る非線形光学素子の他の例を示す平面図。

【図 7】本発明に係るレーザー素子の一例を示す断面図。

【図 8】本発明の実施例 21 におけるバターニングされたガラス複合材料を介して形成された電極を示す平面図。

【図 9】本発明の実施例 22 におけるプリント基板の平面図。

【図 10】本発明の実施例 22 においてプリント基板上に電子部品を実装する方法を工程順に示す断面図。

【図 11】本発明の実施例 24 における EL 素子の平面図。

【図 12】本発明の実施例 32 におけるレーザー素子の構成図。

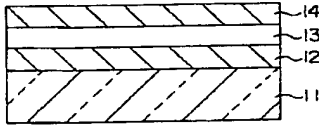
【図 13】本発明の実施例 32 における他のレーザー素子の構成図。

【図 14】本発明の実施例 37 において製造された発光素子と MOS トランジスタとの集積回路を示す断面図。

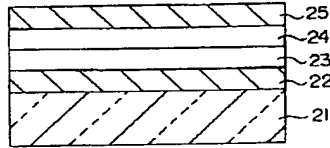
【符号の説明】

11…基板、12…ホール注入電極、13…発光層、14…電子注入電極、21…基板、22…ホール注入電極、23…ホール輸送層、24…発光層、25…電子注入電極、31…導電性支持体、32…電荷発生層、33…電荷輸送層、41…導電性支持体、42…電荷輸送層、43…電荷発生層、51…基板、52…3 次の非線形現象発生部、53、54…入射側の導波路、55、56、57…出射側の導波路、61…基板、62…2 次の非線形現象発生部、71…レーザー媒質、72、73…共振器ミラー、74、75…励起用電極、76…シリンドリカルレンズ、77…高圧キセノンランプ、78…分光用プリズム、79…分光用空間フィルター、81、82…金電極、91…プリント基板、92…銅電極、93…膜、93'…低抵抗膜、93''…高抵抗膜、94…マスク、95…露光用光源、96…リード、97…電子部品、101…p 型シリコン基板、102…A1 層、103…酸化膜、104…ポリシラン複合膜、105…n<sup>+</sup> 型拡散層、106…p<sup>+</sup> 型拡散層、107…n 型ウェル領域、108…n<sup>+</sup> 型拡散層、109…p<sup>+</sup> 型拡散層、110…ゲート絶縁膜、111、112…ゲート電極。

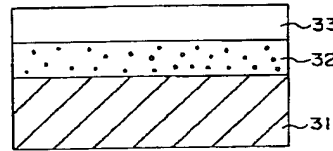
【図1】



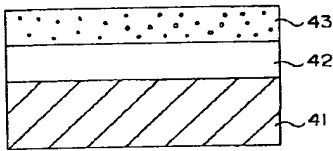
【図2】



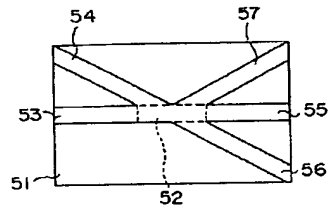
【図3】



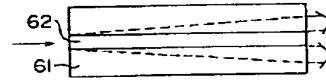
【図4】



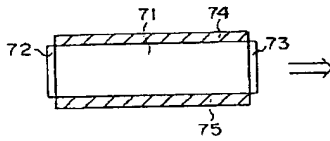
【図5】



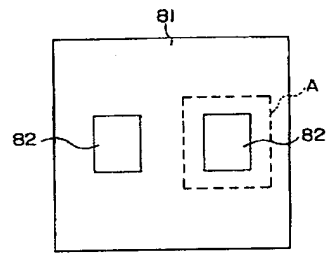
【図6】



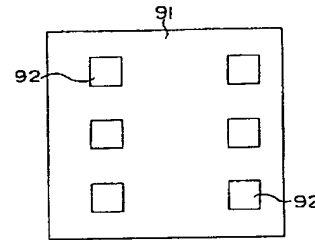
【図7】



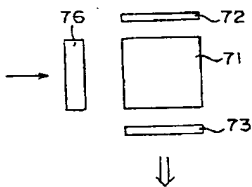
【図8】



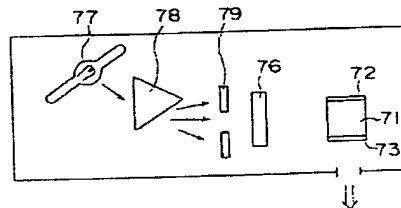
【図9】



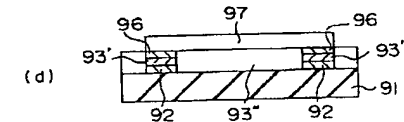
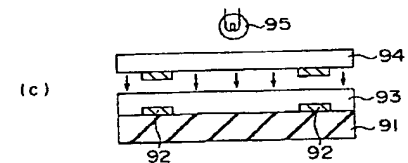
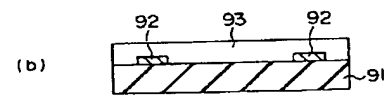
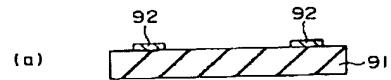
【図12】



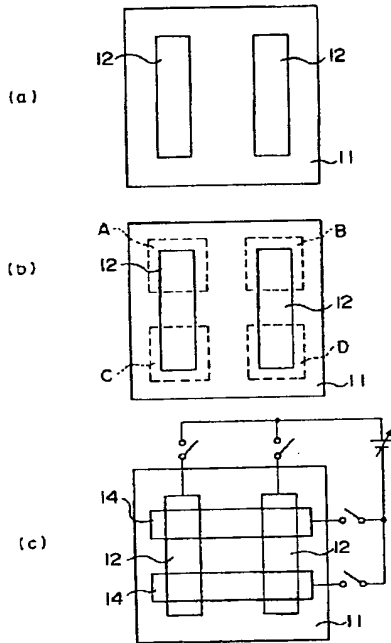
【図13】



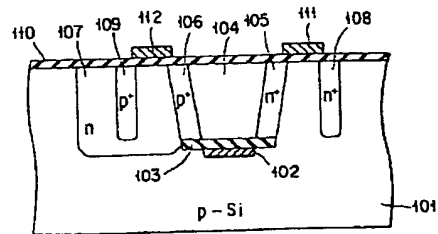
【図10】



【図11】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 5/04

H 0 1 S 3/17

// C 0 8 L 83/00

識別記号

片内整理番号

LRM

F I

G 0 3 G 5/04

H 0 1 S 3/17

C 0 8 L 83/00

LRM

技術表示箇所

(72)発明者 村井 伸次

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 早瀬 修二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 都鳥 顕司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 真島 豊

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第1区分  
 【発行日】平成13年11月13日(2001.11.13)

【公開番号】特開平 8-295537  
 【公開日】平成8年11月12日(1996.11.12)  
 【年通号数】公開特許公報 8-2956  
 【出願番号】特願平 7-261008  
 【国際特許分類第7版】

C03C 14/00  
 C08G 79/00 NUR  
 C08L 85/00 LSA  
 C09K 11/06  
 G02F 1/35 503  
 G03G 5/04  
 H01S 3/17  
 // C08L 83/00 LRM

## 【F I】

C03C 14/00  
 C08G 79/00 NUR  
 C08L 85/00 LSA  
 C09K 11/06 Z  
 G02F 1/35 503  
 G03G 5/04  
 H01S 3/17  
 C08L 83/00 LRM

## 【手続補正書】

【提出日】平成13年3月6日(2001.3.6)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に架橋されており、電圧/膜厚比を  $10^6 \text{ V/cm}$  に設定して円平板電極法で測定された体積抵抗率が  $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項2】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、

かつ  $300 \sim 800 \text{ nm}$  の波長範囲の光に対してコヒーレンスを保持する成形体であることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項3】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、かつCu管球をX線源とするX線回折により  $2\theta = 20 \sim 60^\circ$  の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項4】 鉛筆引っかき試験法による表面硬度が3B以上であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のガラス複合材料。

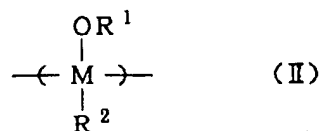
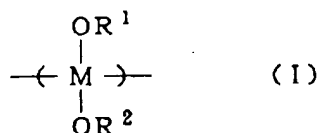
【請求項5】 側鎖に水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アンモニウム基、イミノ基、カルボニル基、カルボキシ基、アミド基、イミド基、ウレタン基、ニトロ基、チオール基、チオエーテル基、チオエステル基、カルバメート基、スルホニル基、スルホキシ基、フルオロ



基、クロロ基、プロモ基およびヨード基からなる群より選択される少なくとも1種の極性基が導入された、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマーと、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属水素化物からなる群より選択される少なくとも1種とを

含有してなり、請求項1乃至3いずれか記載のガラス複合材料の前駆体であることを特徴とするポリマー組成物。

【請求項6】 下記一般式(I)または(II)  
【化1】

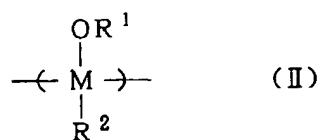
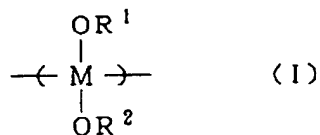


(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の炭素数は1~15である。)

で表される繰返し単位を有するポリマーと、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属水素化物からなる群より選択される少なくとも1種

とを含有することを特徴とするポリマー組成物。

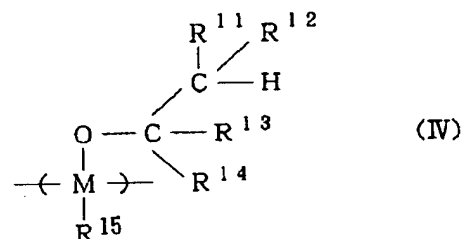
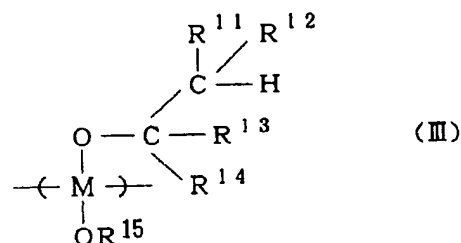
【請求項7】 下記一般式(I)または(II)  
【化2】



(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の炭素数は1~15である。)

で表される繰返し単位を有し、請求項1乃至3いずれか記載のガラス複合材料の前駆体であることを特徴とするポリマー化合物。

【請求項8】 下記一般式(III)または(IV)  
【化3】



(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>およびR<sup>15</sup>は水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、R<sup>14</sup>は置換または非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、R<sup>11</sup>~R<sup>14</sup>の炭素数は1~15である。)

で表される繰返し単位を有することを特徴とするポリマー化合物。

【請求項9】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、有機または無機マトリックスとを有し、前記ポリマー鎖がポリマー主鎖上のSi、GeまたはSnに直接結合した窒素原子を介して、前記有機または無機マトリックスで化学的に架橋されていることを特徴とする含窒素複合材料。

【請求項10】 1対の電極間に発光層を有する発光素子において、前記発光層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からな

るガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、M原子（ただし、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種）の4本の結合手が全てM-M結合を形成するM原子がM原子組成比で10%未満であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする発光素子。

【請求項11】 1対の電極間に発光層および電荷輸送層を有する発光素子において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする発光素子。

【請求項12】 前記ガラス複合材料が、原子組成比で0.1%以上のC原子を含有することを特徴とする請求項10または11記載の発光素子。

【請求項13】 導電性支持体上に、電荷発生層と電荷輸送層とを有する電子写真感光体において、前記電荷輸送層が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されてなるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項14】 非線形光学現象発生部と光導波部とを有する非線形光学素子において、少なくとも前記非線形光学現象発生部が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とする非線形光学素子。

【請求項15】 レーザー媒質と、このレーザー媒質を介して対向配置された1対のミラーからなる共振器と、前記レーザー媒質を励起するための励起手段とを有するレーザー素子において、前記レーザー媒質が、ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されており、かつCu管球をX線源とするX線

回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であるガラス複合材料を主体とすることを特徴とするレーザー素子。

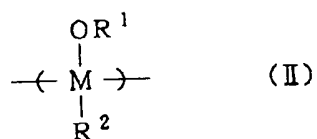
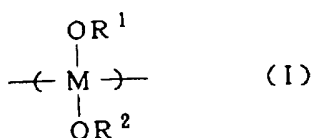
【請求項16】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に架橋されており、電圧/膜厚比を $10^6 \text{ V/cm}$ に設定して円平板電極法で測定された体積抵抗率が $3 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、前記金属はSi、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、As、Sb、Bi、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Na、K、Li、Ca、Mg、BaおよびSrからなる群より選択されることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項17】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、かつ $300 \sim 800 \text{ nm}$ の波長範囲の光に対してコヒーレンスを保持する成形体であり、前記金属はSi、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、As、Sb、Bi、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Na、K、Li、Ca、Mg、BaおよびSrからなる群より選択されることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項18】 ポリシラン、ポリゲルマンおよびポリスタナンならびにこれらの共重合体から選択されるポリマー鎖と、金属原子が酸素原子を介して他の金属原子と結合してなる金属酸化物の網状構造とを有し、前記ポリマー鎖が前記金属酸化物の網状構造からなるガラスマトリックスで化学的に3箇所以上架橋されて硬化しており、かつCu管球をX線源とするX線回折により $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ の範囲にピークが観測されるシリコン結晶、ゲルマニウム結晶およびスズ結晶に起因するシグナルの面積が全シグナルの合計面積の1%以下であり、前記金属はSi、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、As、Sb、Bi、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Na、K、Li、Ca、Mg、BaおよびSrからなる群より選択されることを特徴とするガラス複合材料。

【請求項19】 下記一般式(1)または(11)

【化4】



(上記式中、MはSi、GeおよびSnから選択される少なくとも1種の原子、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> は水素原子また

は置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選択され、同種でも異種でもよく、R<sup>1</sup> およびR<sup>2</sup> の炭素数は1~15である。)

で表される繰返し単位を有するポリマーと、金属酸化物、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属キレート化合物、金属カルボン酸塩、金属ハロゲン化物および金属水素化物からなる群より選択される少なくとも1種(前記金属はSi、Ge、Sn、Pb、Al、Ga、As、Sb、Bi、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Na、K、Li、Ca、Mg、BaおよびSrからなる群より選択される)

とを含有することを特徴とするポリマー組成物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**